

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Vedran Palfi

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Irena Žmak, doc.

Student:

Vedran Palfi, univ. bacc. ing. mech.

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Velike zahvale idu mojoj mentorici, doc. dr. sc. Ireni Žmak, na stručnom savjetovanju i ustupljenoj pomoći tijekom stvaranja mog diplomskog rada. Zahvaljujući Vama omogućili ste mi oblikovanje i konačnu realizaciju ideje rada. Uz profesoricu Žmak bih posebno naglasio zahvalnost Milanu Vukšiću uz kojeg je proces istraživanja teme i izrađivanje rada bio mnogostruko lakši. Oboje ste mi davali veliku psihološku potporu. Hvala!

Zahvaljujem voditelju Laboratorija za ispitivanje mehaničkih svojstava, prof. dr. sc. Željku Alaru na ostvarivanju prava i korištenja opreme bez koje bi bilo nemoguće provesti ispitivanja. Uz profesora Alara zahvaljujem tehničkim suradnicima Romanu Divjaku i Ivanu Martinku na odvojenom vremenu i idejama s kojim su doprinijeli kvaliteti ispitivanja.

Također velika hvala voditeljici Katedre za mjerenje i kontrolu, prof. dr. sc. Biserki Runje, koja mi je omogućila dostupnost laboratorija u kojima su se odvijala ispitivanja te tehničkom suradniku, ing. Josipu Smoljiću koji je svojim znanjem i strpljenjem pridonio oblikovanju eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem voditeljici Laboratorija za polimere i kompozite, doc. dr. sc. Tatjani Haramini i tehničkom suradniku Božidaru „Boži“ Bušetinčanu na pomoći i savjetima prilikom mjerenja vlačne žilavosti.

Konačno, hvala svim ljudima koje sam upoznao i koji su me pratili za vrijeme trajanja studija te su na svoj način olakšali i usmjerili me prema kraju jedne obrazovne epizode. Kao neiscrpne izvore inspiracije istaknuo bih tri osobe koje su me u najvećoj mjeri oblikovali – brat Tomislav, tata Ivan i mama Đurđica. Niste niti svijesni koliku podršku i motivaciju ste mi pružili. Volim vas!

Vedran Palfi

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAKStudent: **Vedran Palfi**

Mat. br.: 0035183339

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:**Ispitivanje degradacije biorazgradivog polimera u morskoj vodi**Naslov rada na
engleskom jeziku:**Determination of Biodegradable Polymer Degradation in Sea Water**

Opis zadatka:

Godišnja proizvodnja polimernih materijala više se nego udvostručila u posljednjih dvadesetak godina. Posljedica je to njihove niske cijene, jednostavne tehnologije, male mase te dobre otpornosti na djelovanje okolnih medija i mikroorganizama. S druge strane, ta ista postojanost polimernih materijala znatno utječe na akumulaciju polimernih proizvoda u okolišu na kraju njihovog životnog vijeka, osobito u slučajevima nekontroliranog odlaganja otpada.

Velike nakupine plutajućeg polimernog otpada, površine usporedive s površinom srednje Europe, prvi su put opažene u sjevernom dijelu Tihog oceana, a kasnije i u sjevernom dijelu Atlantskog oceana. Između ostalih mora, i Sredozemno more te južni dio Jadranskoga mora ugroženi su zbog sve većih količina nakupljenog plutajućeg otpada.

Neki noviji polimerni ambalažni materijali predviđeni su za organsko recikliranje kompostiranjem. Da bi se polimerni materijal namijenjen za kompostiranje mogao razgraditi potrebni su odgovarajući okolišni uvjeti. Ukoliko se biorazgradivi polimerni materijal ne nađe u propisanim kompostnim uvjetima, kao npr. u šumi, na livadi, u moru, jezeru i sl., upitna je razgradnja takvog biorazgradivog materijala.

U ovom je radu potrebno:

- izabrati i opisati biorazgradivi polimerni ambalažni materijal
- od izabranog polimernog materijala izraditi ispitna tijela za ispitivanje mehaničkih svojstava
- opisati i prirediti otopinu ekvivalentnu morskoj vodi
- ispitna tijela izložiti različitom vremenu djelovanja pripremljene otopine
- ispitati mehanička svojstva polimernog materijala nakon izlaganja morskoj vodi
- komentirati dobivene rezultate ispitivanja.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predviđeni datum obrane:

28. rujna 2017.

30. studenog 2017.

6., 7. i 8. prosinca 2017.

Zadatak zadao:

Predsjednica Povjerenstva:

Doc. dr. sc. Irena Žmak
Prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA	II
POPIS TABELA	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK:	VI
SUMMARY:	VII
1. Uvod.....	1
2. Biorazgradivi polimerni materijali	3
2.1 Podjela i svojstva biorazgradivih polimernih materijala	4
2.1.1 Prirodni biorazgradivi polimeri	4
2.1.1.1 Škrob	5
2.1.1.2 Celuloza	7
2.1.1.3 Sojin protein	9
2.1.2 Biorazgradivi polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora energije	11
2.1.2.1 Polilaktidna kiselina (PLA)	11
2.1.2.2 Polihidroksi-alkanoat (PHA)	13
2.1.3 Biorazgradivi polimeri bazirani na naftnim derivatima	15
2.1.3.1 Polikaprolakton (PCL)	15
2.1.3.2 Polibutilen sukcinat (PBS)	16
2.1.3.3 Polibutilen adipat-ko-terefalat (PBAT)	18
2.1.4 Biorazgradivi polimeri bazirani na biljnim uljima	19
3. Razgradnja biorazgradivih polimera unutar morske okoline	21
3.1 Razgradnja polimera	22
3.2 Standardne metode i norme za analizu biorazgradivosti biorazgradivih materijala	24
3.3 Enzimaska razgradnja biorazgradivih polimera	27
4. Eksperimentalni dio	28
4.1 Priprema ispitnih uzoraka za daljnja ispitivanja	28
4.2 Izlaganje uzoraka unutar pripremljene morske okoline	29
4.3 Mjerenje debljine folije	31
4.4 Mjerenje mase folija	36
4.5 Ispitivanje mehaničkih svojstava	41
4.5.1 Vlačna čvrstoća i istežljivost	41
4.5.2 Vlačna žilavost	50
5. Zaključak	59
6. Literatura	61
PRILOZI:	64

POPIS SLIKA

Slika 1. Shematski prikaz podjele biorazgradivih polimera obzirom na podrijetlo	4
Slika 2. Kemijska struktura škroba [4]	5
Slika 3. Kemijska struktura celuloze [5]	7
Slika 4. Najpoznatija „regenerirana“ celuloza – Celofan [7]	9
Slika 5. Prikaz kemijske sinteze poliaktične kiseline	11
Slika 6. Primjeri proizvoda izrađenih od polilaktidne kiseline [13]	12
Slika 7. Kemijska struktura poli(hidroksi-alkanoata) [16]	13
Slika 8. Bakterije Wautersia eutropha s akumuliranim granulama poli(hidroksi-alkanoata) [18]	14
Slika 9. Sintaza i struktura polikaprolaktona [2]	15
Slika 10. Kemijska struktura poli(butilen) sukinata [22]	16
Slika 11. Kemijska struktura poli(butilen-adipat-ko-tereftalata) [2]	18
Slika 12. Kemijska struktura biljnog ulja [2]	19
Slika 13. Četiri vrste modifikacija glicerida [25]	20
Slika 14. Mogući konačni lokaliteti odbačenih biorazgradivih polimera [1]	21
Slika 15. Oznaka kompostabilnosti proizvoda prema Europskoj normi [30]	25
Slika 16. Shema općenitog mehanizma enzimske katalizirane degradacije polimera [32]	27
Slika 17. Izrezivanje ispitnog uzorka za ispitivanje vlačne čvrstoće	28
Slika 18. Izrezivanje ispitnog uzorka za ispitivanje žilavosti	29
Slika 19. Kemijski spojevi soli korišteni u pripravi otopine morske vode	30
Slika 20. Mehanička vaga	30
Slika 21. Uzorci uronjeni u pripremljenu morsku otopinu	31
Slika 22. Pozicije mjerenja debljine folije	32
Slika 23. Grafički prikaz utjecaja vremena na promjenu u debljini folije unutar morske okoline	35
Slika 24. „Ohaus, Analytical plus“ analitička vaga	36
Slika 25. Grafički prikaz utjecaja vremena na promjenu mase uzoraka unutar morske okoline	40
Slika 26. Epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i istezljivosti prema EN ISO 527-3 normi [34]	42
Slika 27. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće i istezljivosti sukladne normi	43
Slika 28. Uređaj za ispitivanje vlačne čvrstoće i istezljivosti	44
Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti vlačne čvrstoće o vremenu izlaganju u morskoj sredini	49
Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti istezljivosti o vremenu izlaganju u morskoj sredini	50
Slika 31. Charpyjev bat	51
Slika 32. Epruveta za ispitivanje vlačne žilavosti prema normi EN ISO 8256 [36]	51
Slika 33. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne žilavosti sukladne normi	52
Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti vlačne žilavosti o vremenu izlaganju u morskoj sredini	58

POPIS TABLICA

Tabela 1. Vrijednosti raznih svojstava polikaprolaktone s različitim vrijednostima molekul. mase [20]	16
Tabela 2. Usporedba svojstava „Bionolle“ biorazg. polimera s vrijednostima LDPE, HDPE i PP [23]	17
Tabela 3. Svojstva triju poli(butilen-adipat-ko-terefalat) polimera [24]	19
Tabela 4. Mehanizmi razgradnje polimera [27]	23
Tabela 5. Kemijski sastav laboratorijski priređene morske otopine [1]	29
Tabela 6. Debljina uzoraka folije neizložene u morskoj sredini	33
Tabela 7. Debljina uzoraka folije nakon 9 dana izlaganja u morskoj sredini	33
Tabela 8. Debljina uzoraka folije nakon 20 dana izlaganja u morskoj sredini	33
Tabela 9. Debljina uzoraka folije nakon 30 dana izlaganja u morskoj sredini	34
Tabela 10. Debljina uzoraka nakon 40 dana izlaganja u morskoj sredini	34
Tabela 11. Debljina uzoraka nakon 50 dana izlaganja u morskoj sredini	34
Tabela 12. Debljina uzorka u ovisnosti o vremenu izloženosti u morskoj sredini	35
Tabela 13. Razlika u masi uzoraka nakon različitih vremenskih intervala sušenja	37
Tabela 14. Promjena mase uzoraka nakon 9 dana izlaganja u morskoj sredini	37
Tabela 15. Promjena mase uzoraka nakon 20 dana izlaganja u morskoj sredini	38
Tabela 16. Promjena mase uzoraka nakon 30 dana izlaganja u morskoj sredini	38
Tabela 17. Promjena mase uzoraka nakon 40 dana izlaganja u morskoj sredini	39
Tabela 18. Promjena mase uzoraka nakon 50 dana izlaganja u morskoj sredini	39
Tabela 19. Promjena mase uzoraka u ovisnosti o vremenu izloženosti u morskoj sredini	40
Tabela 20. Rezultati mjerenja vlač. č. i istezljivosti uzoraka neizloženih u morskoj sredini	45
Tabela 21. Rezultati mjerenja vlač. č. i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 9 dana	46
Tabela 22. Rezultati mjerenja vlač. č. i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 20 dana	46
Tabela 23. Rezultati mjerenja vlač. č. i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 30 dana	47
Tabela 24. Rezultati mjerenja vlač. č. i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 40 dana	47
Tabela 25. Rezultati mjerenja vlač. č. i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 50 dana	48
Tabela 26. Ovisnost vlačne čvrstoće uzoraka o vremenu izlaganja u morskoj sredini	48
Tabela 27. Ovisnost istezljivosti o vremenu izlaganja u morskoj sredini	49
Tabela 28. Rezultati mjerenja vlačne žilavosti uzoraka neizloženih u morskoj sredini	55
Tabela 29. Rezultati mjerenja vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 9 dana	55
Tabela 30. Rezultati mjerenja vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 20 dana	56
Tabela 31. Rezultati mjerenja vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 30 dana	56
Tabela 32. Rezultati mjerenja vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 40 dana	57
Tabela 33. Rezultati mjerenja vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 50 dana	57
Tabela 34. Ovisnost vlačne žilavosti o vremenu izlaganja u morskoj sredini	58

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T_m	°C	Temperatura taljenja
M_r	-	Molekulska masa
R_m	MPa	Rastezna čvrstoća
A_t	%	Istezanje pri lomu
T_g	°C	Temperatura staklišta
HDT	°C	Temperatura postojanost oblika
E	MPa	Modul elastičnosti
MFR	g/10min	Maseni protok taljevine pri 190 °C
ρ	kg/m ³	Gustoća
h	mm	Debljina epruvete
σ	-	Standardna devijacija
m	g	Masa
t	dani	Vrijeme
A	%	Istezljivost
R_m	MPa	Vlačna čvrstoća
F_{max}	N	Sila pri lomu
b	mm	Širina epruvete
L	mm	Početni razmak između čeljusti
ΔL	mm	Razlika konačnog i početnog razmaka između čeljusti
a_{tU}	kJ/m ²	Vlačna žilavost
E_c	J	Korigirana energija vlačne žilavosti
E_s	J	Energija udara izmjerena na Charpyjevom batu
E_q	J	Korekcija energije tijekom plast. deformacije
m_p	g	Reducirana masa njihala

Oznaka	Jedinica	Opis
E_{max}	J	Maksimalna energija udara
g	m/s^2	Gravitacijsko ubrzanje
l_p	m	Duljina njihala
α	°	Kut između maksimalne i minimalne visine pozicije njihala
μ	-	Omjer mase držača epruvete i reducirane mase njihala
m_{cr}	g	Masa držača epruvete
x	mm	Širina grla epruvete

SAŽETAK:

U ovom radu cilj je bio istražiti i provesti laboratorijska ispitivanja degradacije biorazgradivog polimera u morskom okolišu. Cilj je bio predstaviti metode za mjerenje fizikalne i biološke degradacije svojstava u simuliranoj morskoj sredini gdje polimerni ostaci mogu završiti nakon njihovog nekontroliranog odlaganja.

U teorijskom dijelu rada predstavljen je opći prikaz o biorazgradivim polimerima koji su danas najzastupljeniji u primjeni. Također je dana kratka analiza opće razgradnje i razgradivosti polimera u morskoj sredini. U eksperimentalnom dijelu provedena su ispitivanja fizikalnih i mehaničkih svojstava prije i nakon izlaganja morskoj otopini u različitim vremenskim intervalima (nakon 9, 20, 30, 40 i 50 dana). Prije same pripreme uzoraka i početka izlaganja morskoj vodi i ispitivanja bilo je potrebno nabaviti proizvode od biorazgradivog polimera i pripremiti otopinu ekvivalentnu morskoj vodi. Ispitivane biorazgradive vrećice su ujedno i kompostabilne, ali nema dostupnih podataka o razgradnji u morskoj sredini. Svi su uzorci sa završetkom njihovog ispitivanja odloženi u spremnik za biootpad.

Ključne riječi: biorazgradivi polimeri, vrećice, morska voda, razgradnja, mehanička svojstva, promjena mase, debljina folije

SUMMARY:

The objective of this thesis was to investigate and conduct laboratory test methods about the degradation of biodegradable polymers in marine environmental conditions. The aim was to outline test methods in order to measure the degradation of physical and its mechanical properties in simulated marine conditions where polymer waste can become deposited when littered due to their uncontrolled waste management.

The theoretical part of the thesis presents a general review of the most common biodegradable polymers which can nowadays be found in many applications. Also, a short analysis of the process of degradation in sea water has also been introduced. The experimental part of the thesis consists of the examination of physical and mechanical properties before and after their exposure in synthetic sea water during different time intervals (after 9, 20, 30, 40 and 50 days). Before making test samples and exposing them to marine environment it was important to purchase such biodegradable material and prepare the synthetic sea water. Examined biodegradable bags are declared as compostable, but the data about their degradation in sea water is not available. After the end of each measuring, samples were disposed in biowaste containers.

Key words: biodegradable polymers, bags, sea water, degradation, mechanical properties, mass change, thickness of foil

1. UVOD

Polimeri predstavljaju jedan od ozbiljnih problema današnjem okolišu. Mogu uzrokovati mnoge probleme podvodnim organizmima koji ih greškom zamjenjuju za hranu zbog čega može doći do blokiranja dišnih putova ili zarobljavanja u masi polimera i konačnog ugibanja. Radi visoke otpornosti na djelovanje okolnih medija i mikroorganizama vijek trajanja im je puno dulji nego bi trebao biti te vrlo često nekontrolirano završe odložene u okolini. Veći udio zagađenja okoliša polimerima čine ambalažne vrećice od polimernih materijala. Mnoge polimerne vrećice, za koje se smatra da su razgradive, imaju određeni vremenski rok trajanja nakon kojeg postaju razložive. Razlog njihove široke primjene na svjetskoj razini leži u njihovoj niskoj cijeni i jednostavnosti proizvodnje, niskoj gustoći te otpornosti na koroziju i djelovanje mikroorganizama. Ove značajke čine polimere vrlo popularnim pri izboru materijala te se upotrebljavaju u ogromnim količinama u vrlo raznolikim primjenama. S druge strane, iste prethodno nabrojane značajke stvaraju uvjete za okolišne probleme utjecavši, između ostalih prirodnih područja, na morske i priobalne sredine. Jedan od glavnih razloga tome leži u nekontroliranom odlaganju njegovog otpada. U brojnim ispitivanjima je dokazano kako polimeri čine najveći udio ukupnog odbačenog otpada u morskim i priobalnim područjima (između 60-80 % ukupnog otpada). Morske struje odnose polimerni otpad koji se zatim nakuplja na mjestima mirnijih morskih struja. Tako veliko mjesto nakupljanja polimernih ostataka (kojeg pokriva područje veličine središnje Europe) je pronađeno u sjevernom dijelu Tihog oceana te se slični slučajevi mogu pronaći i u ostalim oceanima (npr. sjeverno područje Atlantskog oceana). Velike količine nakupljenog polimernog otpada su također pronađene u zatvorenim i poluzatvorenim morima kao što su Karipsko more, otvorenom moru na područjima Sjeverne Amerike, Brazila i Havaja te Mediterana.

Posljednjih nekoliko desetaka desetljeća razvijene su polimerne vrećice novije generacije koje imaju sposobnost primjene u specifičnim uvjetima gdje se organska oporaba smatra ciljanim odlagališnim mjestom kraja radnog vijeka. Područje ponašanja ovakvih biorazgradivih polimera u morskim sredinama je u manjoj mjeri istraženo jer se očekuje kako se s njima treba postupati unutar centara za gospodarenje otpadom ili u zemljanom tlu (u svrhu poljoprivredne primjene kompostiranjem). Međutim, u posljednje vrijeme je pobuđen sve veći interes u kontekstu razgradnje biopolimera u moru. Predmeti koji se često upotrebljavaju u

moru (kao što je oprema za ribolov) vrlo se često znaju svjesno ili nesvjesno odložiti i izgubiti u moru što doprinosi zagađenju njene sredine. Proizvodnja opreme za ribolov od biorazgradivih materijala bit će moguća onog trenutka kada se područje njihove razgradnje u takvoj sredini postane dovoljno istraženo.

Povijesno gledano, istraživačko zanimanje i napor uložen u cilju razvoja biorazgradivih polimera je rastao i padao u skladu s kretanjem cijene nafte na svjetskom tržištu. Stoga je vrlo bitno da državne institucije promoviraju dosadašnja objavljena istraživanja na temu alternativno dobivene energije. Uslijed ogromnog interesa i truda koji se ulaže u ovom području, novi napreci i postignuća su kontinuirano vidljivi preko povećanja u broju objavljenih radova. [1]

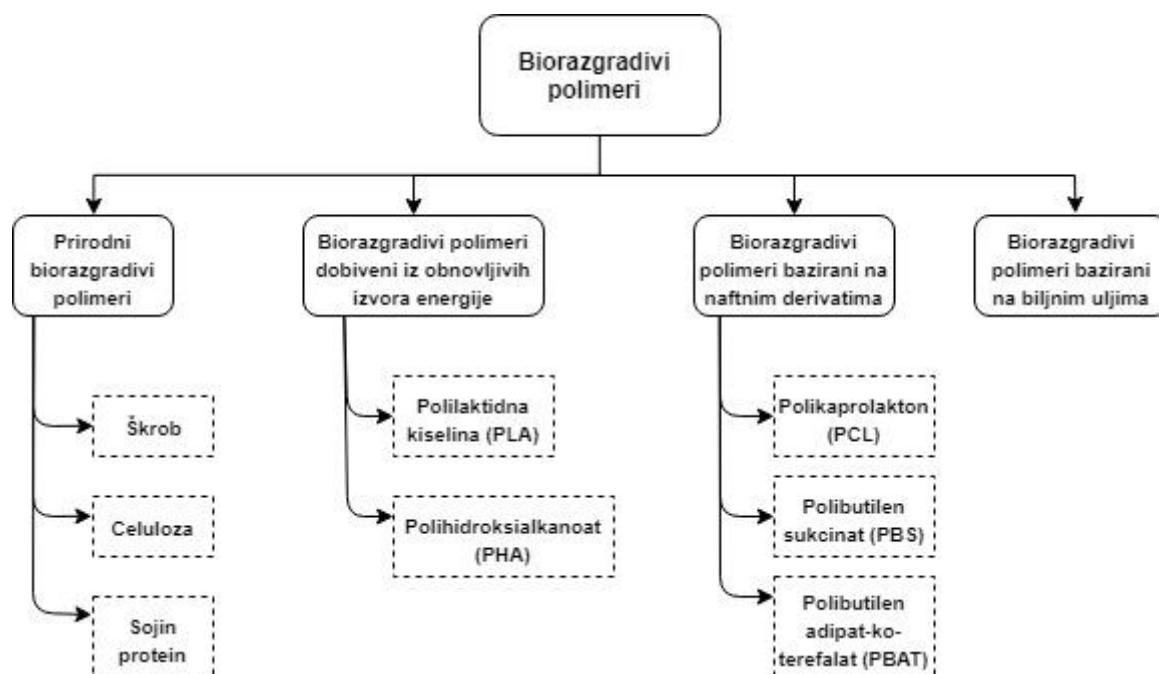
2. Biorazgradivi polimerni materijali

Iskorištavanje prirodnih polimera u neprehrambene svrhe se može pronaći još od davnina. Koža i dijelovi kostiju raznih životinja, biljna vlakna, škrob, svila itd. predstavljaju primjere prirodnih polimera koji su se upotrebljavali u različitim razdobljima ljudske povijesti. Prethodnog stoljeća, razvoj prirodnih polimera naišao je na prepreke zbog pojave jeftinijih petrokemijskih polimera. Biorazgradivi polimeri postali su predmet opsežnih istraživanja 70-ih godina prošlog stoljeća te su do danas kroz razne akademske i industrijske inicijative doživjeli nekoliko bitnih faza razvoja. S obzirom da polimeri čine značajni udio komunalnog otpada, razgradivi i biorazgradivi polimeri početno su bili namijenjeni rješavanju problema na mjestima odlaganja otpada uz predviđanje kako će se određeni prostor kojeg odlagališta zauzimaju osloboditi ukoliko bi se otpad polimernog materijala uspješno razgrađivao. Stoga pri dizajniranju prve generacije razgradivih polimera biorazgradivost i posljedice na okoliš nisu bile njihov primarni cilj, već oslobađanje prostora kojeg su zauzimala otpadna odlagališta. Većina biorazgradivih proizvoda iz tog vremena bili su bazirani na spojevima konvencionalne smole poliolefina s dodatkom škroba koji su se razložili na manje komade nakon određenog vremena radi biorazgradnje škroba ili svojstva fotodegradacije poliolefina. Nakon njih, razvijena je serija sintetičkih polimera bazirana na nafti tzv. druge generacije razgradivih polimera koji su zaista bili biorazgradivi te su zauzeli svoje mjesto na tržištu. Ovako napredni biorazgradivi polimeri uglavnom uključuju alifatske poliestere kao što su polikaprolakton (PCL), polibutilen-sukcinat (PBS), polibutilen-sukcinat adipat (PBSA) i ostale alifatske kopoliestere i alifatsko-aromatske kopoliestere kao što je polibutilen adipat-terefalat (PBAT).

U međuvremenu su se znanstvenici posvetili razvoju biorazgradivih polimera koje možemo pronaći u prirodi kao što su škrob, sojin protein, celuloza i biljno ulje. Škrob i sojin protein moguće je plastično oblikovati toplinskim i mehaničkim obradama u prisutnosti odgovarajućeg obradnog sredstva. Tako oblikovani škrob i sojine proteine je moguće pomiješati s ostalim plastomerima kako bi se oblikovao biorazgradivi polimerni kompozit. Celulozna vlakna se mogu iskoristiti kao ojačala u vlaknima ojačanim polimernim kompozitima. Poli(laktidna) kiselina ili poli(mlječna kiselina) (PLA) i poli(hidroksialkanoat) (PHA) predstavljaju dva najvažnija biorazgradiva polimera dobivenih iz obnovljivih izvora. Njihovo otkriće predstavlja veliki napredak u razvoju biorazgradivih polimera. [2]

2.1 Podjela i svojstva biorazgradivih polimernih materijala

Podjela biorazgradivih polimera može se provesti u skladu s njihovim kemijskim sastavom, podrijetlom i načinom dobivanja, metodama prerade, primjeni, ekonomskoj važnosti itd. Obzirom na podrijetlo biorazgradivi polimeri dijele se u tri skupine: biorazgradivi polimeri koje možemo pronaći u prirodi, polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora i sintetske polimere bazirane na nafti. Također se kao zasebna skupina spominju i biorazgradivi polimeri bazirani na biljnom ulju. Pregledniji prikaz podjele može se vidjeti na slici 1. [3]



Slika 1. Shematski prikaz podjele biorazgradivih polimera obzirom na podrijetlo

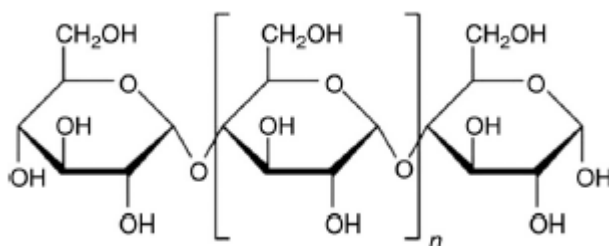
2.1.1 Prirodni biorazgradivi polimeri

Znanstvena istraživanja na temu prirodnih polimera ponovno su oživjela prije oko dvadesetak godina prvenstveno jer su se javili problemi zaštite okoliša te problema iscrpljivanja fosilnih goriva. Moderne tehnologije nam pružaju novi uvid u sintezu, strukturu i svojstva prirodnih polimera. Novonastala otkrića nam dopuštaju razvoj prirodnih polimera s unaprijeđenim svojstvima obrađivanja i svojstvima koja se mogu iskoristiti u mnogim drugim razvijenijim primjenama.

Kao primjer triju najvažnijih polimera koje možemo pronaći u okolišu spominju se škrob, celuloza i sojin protein. Primarno su svi oni u vremenima njihova otkrića bili korišteni kao dio ljudske i životinjske prehrane. Razvoj im je omogućio da postanu jedna od komponenta polimernih smjesa i kompozita kako bi se proizveli biorazgradivi proizvodi. [2]

2.1.1.1 Škrob

Škrob predstavlja glavni polisaharidni materijal fotosintetskih tkiva i brojnih vrsta biljnih skladišnih organa kao što su sjemenke, gomolji i korijeni. Glavni izvori proizvodnje škroba su krumpir, kukuruz i riža. Obično ga se smatra kao najvećim izvorom ugljikohidrata ljudske prehrane. Škrob čini mješavina linearne (amiloza) i razgranate (amilopektin) poli-(1,4)- α -glukoze te postoji u obliku zasebnih granula. Slika 2. prikazuje kemijsku strukturu škroba. [2]



Slika 2. Kemijska struktura škroba [4]

U svojem prirodnom obliku škrob nije topljiv zbog čega ga nije moguće obraditi kao komponentu plastomera. Međutim, granule škroba moguće je oblikovati putem procesa geliranja. Tijekom procesa geliranja granula dolazi do stvaranja poremećaja unutar kristalne strukture zbog utjecaja omekšivača (npr. vode i glicerola) ili topline. Kao rezultat se dobiva topljivi škrob poznat pod imenom plastomerni škrob (TPS prema engl. *thermoplastic starch*). Nakon otkrića plastomernog škroba provodila su se brojna istraživanja kako bi se otkrila njegova primjena u obliku plastomera uz savladavanje svojih prirodnih nedostataka kao što su niska čvrstoća, visoka osjetljivost na vlagu i niska žilavost.

U svrhu razaranja kristalne strukture škroba te osiguravanja protočnosti potrebno je upotrijebiti velike količine plastifikatora, tj. omekšivača kako bi se u konačnici dobilo TPS. Njihovo ponašanje pri vlačnom naprezanju ovisi o sadržaju plastifikatora. Zbog svojstva hidrofilnosti TPS su osjetljivi na vlagu koja može biti prisutna tijekom skladištenja ili korištenja.

TPS vrlo rijetko ima zasebnu primjenu već se često kombinira s hidrofnim plastomerima kako bi se oblikovala polimerna smjesa koja sadrži škrob u svrhu poboljšanja mehaničkih svojstava, otpornosti na vlagu i dimenzijske stabilnosti. Međutim, problem kombiniranja s plastomerni se javlja uslijed termodinamičke nemiješljivosti uslijed kojeg se stvara slaba veza između škroba i polimerne matrice. Zauzvrat je to dovodilo do slabih mehaničkih svojstava (niska rastezna čvrstoća, niska istezljivost i žilavost). Zbog toga se unutar smjese dodaju različita vezivna sredstva kojimam se stvara međusobna kompatibilnost, kao npr. maleinski anhidrid (MA) koji je najčešće korišten te predstavlja najučinkovitije sredstvo vezanja kod smjesa sa škrobom. Prema proučenoj literaturi, biološki nerazgradivi polimeri kao npr. etilen-vinil-acetat (EVA), polietilen niske gustoće (LDPE) i polietilen visoke gustoće (HDPE) te polimeri koji jesu biorazgradivi (npr. PBS, PCL, PLA) pripremljeni su s dodatkom MA kao sredstvom stvaranja kompatibilnosti u svrhu stvaranja odgovarajućih polimernih smjesa sa sadržajem škroba. Nakon dodavanja MA kompatibilizatora je postignuto mnogostruko veće povećanje čvrstoće. Utjecaj na modul elastičnosti i produljenje dobivenih smjesa je bio relativno slabiji. [2]

Drugi način poboljšanja funkcionalnih svojstava i ublažavanju nedostataka škroba smatra se njegova modifikacija. Umrežavanjem je moguće smanjiti osjetljivost na vlagu i postići zadovoljavajuću čvrstoću materijala. Esterifikacija škroba rezultira porastom termoplastičnih svojstava i toplinske stabilnosti.

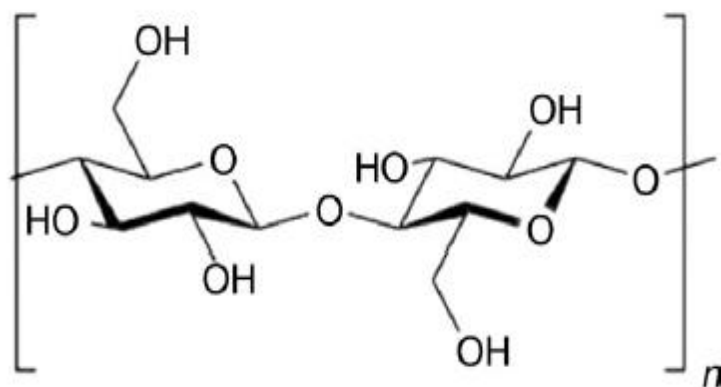
Važna svojstva plastomernih materijala temeljenih na škrobu predstavljaju:

- mogućnost kompostiranja sukladno normi DIN 54900
- visoka propusnost vodene pare
- dobra izolacijska svojstva
- smanjenje statičkog elektriciteta
- niska toplinska stabilnost. [3]

U nadi kako će kao polisaharidni polimer djelomično zamijeniti neke petrokemijske polimere škrob se intenzivno proučava kako bi ga se moglo što lakše obraditi kao jedne od komponenata plastomera. Praćenjem razvoja biorazgradivih polimera na bazi škroba dostignuta je generacija biopolimera koja je u potpunosti načinjena od škroba te je potpuno biorazgradiva.

2.1.1.2 Celuloza

Celuloza predstavlja najzastupljeniji obnovljivi polimera na biološkoj bazi na Zemlji. Približno 33 % biljaka čini celuloza. Prirodni materijal s najvišim sadržajem celuloze je pamuk (oko 90 %). Drvo sadržava otprilike 50 % celuloze. Nju je također moguće sintetizirati uz pomoć bakterija. Celuloza je polisaharid sa sličnom molekularnom građom kao i škrob. Međutim, unutar celuloze su jedinice D-glukoze povezane s β -glikozidnom vezom umjesto α -glikozidnih veza koje se mogu pronaći u strukturi škroba. Na slici 3. je moguće vidjeti kemijsku strukturu celuloze. [2]



Slika 3. Kemijska struktura celuloze [5]

Celuloza je otporna na djelovanje jakih lužina. Relativno je otporna na djelovanje oksidirajućih sredstava. Čvrsta struktura vlakana zbog prisutnosti vodikovih veza rezultira tipičnim svojstvima celuloze kao što su visoka rastezna čvrstoća i netopljivost u većini otapala. Postoje značajne razlike u svojstvima celuloze različitog biljnog porijekla. Tako su u pulpi slame kristaliti celuloze dulji nego u drvnjoj pulpi, ali nisu tako dugački kao kod celuloze pamuka. Također, stupanj kristalnosti pulpe slame je niži u usporedbi s drvnom celulozom. Niska kristalnost može biti od koristi kada se proizvode derivati celuloze.[3]

Celulozna prirodna vlakna (npr. abaka, bambus, juta, lan i konoplja) su već dugo u primjeni kao nositelji opterećenja i ojačala polimernih matrica. U usporedbi s klasičnim vlaknima ojačalima (kao što su staklena i ugljična vlakna) celulozna vlakna su u prednosti zbog niske cijene, niskog utjecaja na okolinu (obnovljiv izvor energije i CO₂ neutralan) i više-manje sličnom specifičnom čvrstoćom. Tijekom obrađivanja celuloznih vlakana gotovo da ni ne

dolazi do oštećivanja strojeva i opreme za preradu što u konačnici rezultira manjim proizvodnim troškovima. Također, sigurnije je i rukovati s njima. [6]

Glavni nedostatak celuloznih vlakana je njihova hidrofilnost zbog prisutnosti velikog broja hidroksilnih skupina unutar polisaharidnih molekula. Radi toga se prilikom miješanja celuloznih vlakana s hidrofobnom polimernom matricom stvara visok stupanj disperzije i problema prilikom njihovog vezanja što rezultira slabijim mehaničkim svojstvima.

Daljnji nedostaci uporabe celuloznih vlakana uključuju:

- ograničenu temperaturu obrađivanja ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- visoki stupanj upijanja vlage
- neujednačene dimenzije i svojstva
- niska otpornost na djelovanje mikroba i trajnost proizvoda.

Međutim, većinu nabrojanih nedostataka moguće je smanjiti ili čak ukloniti u potpunosti uz odgovarajuću obradu vlakana i kompozita. Osnovni kristaliti celuloze (CNW, prema engl. *Cellulose Nanowhiskers*) imaju mogućnost znatno pridonijeti ojačanju polimera pri niskim udjelima uz dodatak drugih nanomaterijala kao npr. ugljičnih nanocjevčica (CNT, prema engl. *Carbon Nanotubes*) i nanoglinica. Vrlo je bitno postići homogenu disperziju CNW jer su se svojstva nanokompozita ojačanog s CNW bez zadovoljavajuće disperzije pokazala bez efekta.

Osim direktne uporabe kao ojačanja u polimernim kompozitima, celuloza se uz određenu kemijsku obradu može oblikovati u celulozne derivate koji se naknadno otapaju u odgovarajućim otapalima kako bi se proizvele visoko viskozne celulozne derivatne otopine. Ovakva obrada ostvaruje celuloznu protočnost te se stoga omogućuje obradivost koristeći tradicionalnu opremu za preradu polimera. Nakon prolaska otopine kroz kupke za zgušnjavanje celuloza se regenerira. Najpoznatija „regenerirana celuloza“ je celofan te liocel i rayon, koji su predstavnici celuloznog vlakna. Na slici 4. je vidljiv primjer uporabe celofana. Proizvodnja liocela je prihvatljivija okolišu nego rayon i celofan zato jer se prilikom proizvodnje ne upotrebljava opasni CS_2 kako bi se oblikovao celulozni derivat te se njegova otopina može potpuno reciklirati i ponovno upotrijebiti.



Slika 4. Najpoznatija „regenerirana“ celuloza – Celofan [7]

Primjena u kojoj se celulozna vlakna najviše može iskazati je unutar razvoja potpuno biorazgradivih „zelenih“ kompozita uporabom polimera na biološkoj bazi kao matrice. „Zeleni“ kompoziti bi trebali biti održivi unutar okoliša te biorazgradivi. Njihovo odlaganje nakon kraja radna vijeka ne bi trebao imati lošeg utjecaja na okolinu. [2]

2.1.1.3 Sojin protein

Slično kao škrob i celuloza, sojin protein (SP prema engl. *Soya Protein*) može se u prirodi pronaći u obilatim količinama, ima nisku cijenu te kao obnovljiv izvor biopolimera ima veliki potencijal zamijeniti petrokemijske polimere u različitim primjenama.

Sojin protein je komercijalno dostupan u tri oblika koncentracije te se u prehrambenoj industriji, ovisno o sadržaju proteina, dijeli na:

- sojino brašno
- koncentrat soje
- sojin izolat.

Sojino brašno (koncentracija ~54 %) dobiva se mljevenjem odmašćenih sojinih pahuljica. Koncentrat SP (sadrži 65-72 % proteina) dobiva se vodenom ekstrakcijom ili procesom ispiranja kiselinom. Izolirani protein soje (SPI, prema engl. *Soya Protein Isolate*, koncentracije ~90 %) se proizvodi vodenom ili blago lužnatom ekstrakcijom praćenom izoelektričnim taloženjem. [3]

SP se dobiva iz oljuštenih nemasnih sojinih mahunarki. Njegova koncentracija se postiže uklanjanjem većine neproteinske topljive smjese što uključuje većinu topljivih ugljikohidrata, nekih dušikovih spojeva i minerala. Molekule SP uključuju 20 različitih aminokiselina sa snažnim međusobnim i unutarnjim molekulskim međudjelovanjima. Takva međudjelovanja čine SP netopljivim te ga je stoga nemoguće obraditi u obliku plastomera ukoliko se ne primjeni dovoljna količina plastifikatora kao što su npr. voda, glicerol, etilen, glikol, sorbitol itd. Uporabom veće količine plastifikatora mogu se postići niske vrijednosti mehaničkih svojstava SP polimera. S druge strane, kada plastifikatori ishlape iz polimera sa SP tijekom skladištenja ili uporabe, materijal postaje vrlo krhak. Štoviše, hidrofilnost SP i djelovanje plastifikatora dovodi do niske otpornosti na vlagu polimera baziranog na SP. Miješanjem polimera SP s biorazgradivim polimerima je rješenje kojim se savladava prethodno spomenuti nedostatak polimera baziranog na SP. Polikaprolakton (PCL), polilaktična kiselina (PLA), polibutilen sukcinat (PBSA) i poli(tetrametilen adipat-ko-tereftalat) (PTAT) predstavljaju biorazgradive polimere koji se najčešće koriste u kombinaciji sa SP. [8]

Na sličan način kao i kod škroba, polimeri koji se koriste pri miješanju sa SP su hidrofobni te stoga ne mogu uspostaviti jaku vezu sa SP te je potrebno u smjesu dodati kompatibilizator kao npr. maleinski anhidrid. Njegovim dodavanjem u manjoj količini moguće je poboljšati mehanička svojstva, otpornost na vlagu i obradivost zbog povećanog međudjelovanja unutar njihova spoja. [9]

Nisku čvrstoću polimera SP moguće je povišiti pomoću celuloznih filtra i nanopunila. Tako je otkriveno kako vlakna raznih trava uzrokuju povišenje mehaničkih (vlačna, savojna i udarna) i toplinskih svojstava polimera SP. Alkalnom obradom (prema engl. *Alkali Pretreatment*) vlakana trava uklanja se hemiceluloza i lignin što rezultira većim omjerom između duljine i promjera vlakana te njihovu povećanu disperziju. Uslijed takvih promjena postižu se veće vrijednosti mehaničkih i toplinskih svojstava kompozita SP i obrađenih vlakana trave. [10]

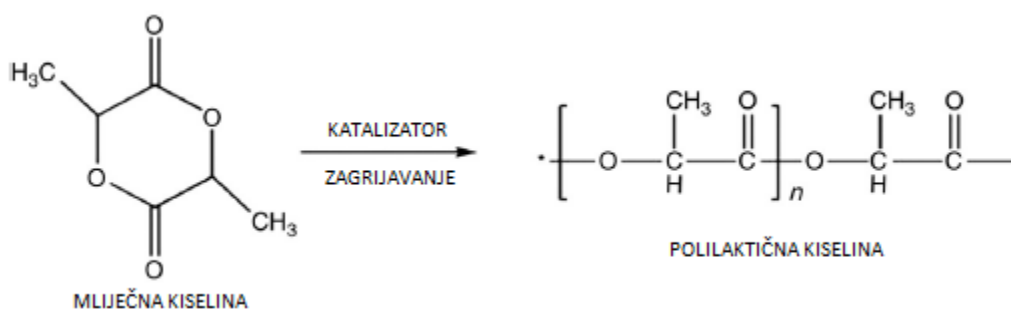
Ojačanje ugljičnim nanoviskerima na sličan način stvara unapređenje svojstava polimera SP procesima disperzije otopinom (prema engl. *Solution Dispersion*), liofilizacijom, tj. sušenjem zamrzavanjem (prema engl. *Freeze Drying*) i vrućim prešanjem. Ovako dobiveni kompoziti postižu veću rasteznu čvrstoću, krutost, otpornost na vlagu te toplinsku stabilnost. [11]

2.1.2 Biorazgradivi polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora energije

Za razliku od prethodno spomenutih polimera koje možemo pronaći prisutne u prirodi, neki polimeri nisu u tolikoj mjeri dostupni te ih je moguće proizvesti uz doprinos čovjeka i prirodnih bioloških izvora. PLA i PHA su najvažniji predstavnici unutar ove kategorije. Posljednjih nekoliko desetljeća su zaokupili sve veću pažnju znanstvenika te im je primjena u stalnom porastu uslijed njihove jedinstvene kombinacije svojstava.

2.1.2.1 Polilaktidna kiselina (PLA)

Polilaktidna kiselina je sintetički biorazgradivi poliester s monomerom mliječne kiseline dobivenim iz prirodnih izvora. Mliječna kiselina nastaje fermentacijom bakterija ugljikohidrata kao što su kukuruz, šećerna trska, krumpir i ostala biomasa. Visoku molekulsku masu PLA moguće je sintetizirati pomoću tri različite metode: direktnom kondenzacijskom polimerizacijom (prema engl. *Condensation polymerization*), azeotropskom dehidracijskom kondenzacijom (prema engl. *Azeotropic dehydrative condensation*) i polimerizacijom otvorenog prstena (prema engl. *Ring-opening polymerization*) laktida. Posljednje spomenutu patentirala je američka tvrtka „Cargill Dow“ te predstavlja najčešće korištenu metodu. Njena polimerizacija prikazana na slici 5. Direktna kondenzacijska polimerizacija je najisplativija, ali je česta pojava stvaranja PLA niske molekulske mase uslijed poteškoća pri otklanjanju vode iz reakcijske mješavine. [2]



Slika 5. Prikaz kemijske sinteze polilaktidne kiseline

U posljednjih nekoliko desetljeća PLA se intenzivno istražuju kako bi se zamijenili klasični polimeri dobiveni iz fosilnih goriva, s jednakim ili boljim kemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima. Budući da se ubraja u skupinu biorazgradivih poliestera koja ima potencijalno hidrolizirajuće veze, PLA može konkurirati petrokemijsko dobivenim polimerima. [12]

PLA odlikuju svojstva biokompatibilnosti i biorazgradivosti. Također, PLA predstavlja plastomer kojeg je moguće povoljno obraditi pomoću postojeće opreme i metoda za preradu polimera. PLA je moguće preraditi u vlakna, filmove, ploče i trodimenzionalne predmete metodama vučenja vlakana (prema engl. *Fiber drawing*), puhanjem filmova (prema engl. *Film blowing*), ekstruzijom i injekcijskim prešanjem. Uz kontinuirano opadanje cijene smole postupno raste i udio prodaje PLA na tržištu. Njegova optička prozirnost ga čini odgovarajućim materijalom pri izradi biorazgradive ambalaže kao što su razne boce, spremnici i omoti hrane. Također se koriste u izradi pribora za jelo, vrećica za kuhinjski i organski otpad, prevlaka za papir i karton, vlakana u odjevnim predmetima, tepisima, plahtama i ručnicima te prevlaka za zidove. U biomedicini pronalazi svoju primjenu kod šivaćih operacija, stentova, protetičkih materijala, medija za dijalizu i uređaja za prijenos lijekova. Slika 6. prikazuje neke primjere gdje je moguće primijeniti PLA kao biorazgradivi materijal. [2]

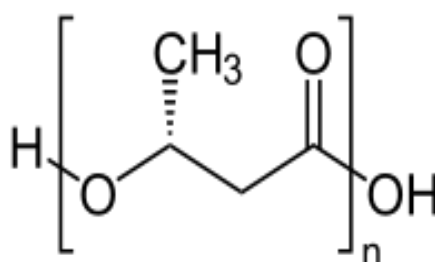


Slika 6. Primjeri proizvoda izrađenih od polilaktidne kiseline [13]

PLA se razgrađuje primarno kroz proces hidrolize u dva stadija. U prvom dolazi do prekida unutar lanca esterske grupe PLA što dovodi do smanjenja njegove molekulske mase. Brzina prekidanja lanca ovisi o pH-vrijednosti, temperaturi i stupnju vlažnosti okoline. Prilikom smanjenja njegove molekulske mase javlja se krhkost polimera. U drugom stadiju razgradnje, PLA niske molekulske mase se uz prisutnost mikroorganizama započinje metabolizirati stvarajući pritom ugljični dioksid, vodu i humus. [14]

2.1.2.2 Polihidroksi-alkanoat (PHA)

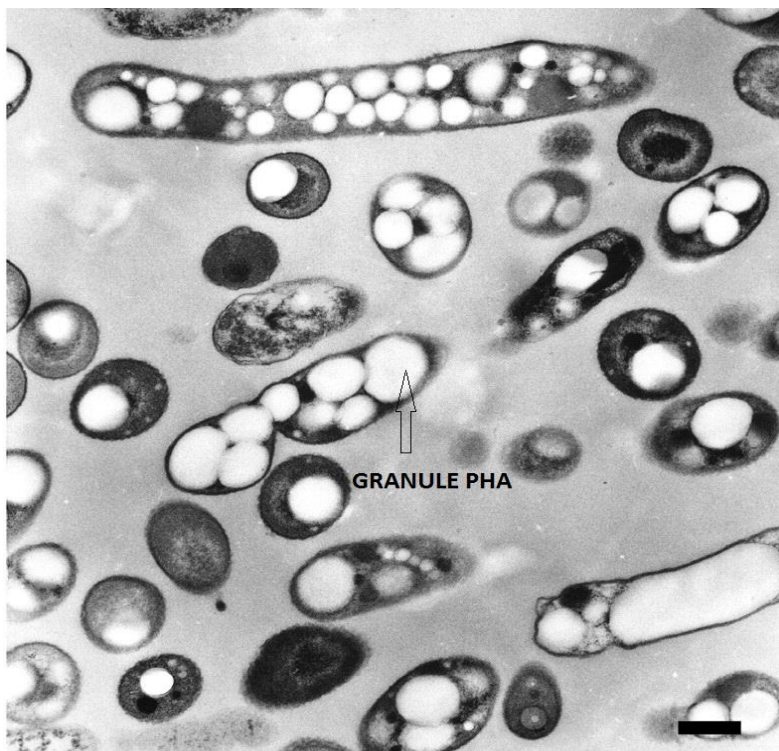
Za razliku od PLA čija proizvodnja zahtjeva posebne kemijske reakcije, poli(hidroksi-alkanoati) (PHA) predstavljaju biorazgradive polimere koji se direktno mogu proizvoditi bakterijskim metaboliziranjem. PHA je moguće sintetizirati uz pomoć bakterija koje skladište ugljik i energiju u uvjetima ograničenih nutrijenata (npr. nedostatak makroelemenata kao što su fosfor, dušik i kisik) te unutar konstantne opskrbe izvorom ugljika. Slika 7. prikazuje kemijsku strukturu poli(hidroksi-alkanoata). [15]



Slika 7. Kemijska struktura poli(hidroksi-alkanoata) [16]

Mikroorganizmi (*Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Halobacterium*, *Haloferax*, *Rhizobium* i mnogi drugi) proizvode takve poliestere kako bi sačuvali energiju i ugljik (na isti način kao što se škrob pohranjuje u biljkama ili glukoza u obliku glikogena kod ljudi). Slika 8. prikazuje granule PHA akumulirane unutar bakterije *Wautersia eutropha*. Trenutno je poznato kako su više od 250 različitih vrsta bakterija u takvoj mogućnosti stvaranja PHA. Stoga se PHA kao gotovi biorazgradivi proizvod proizvodi unutar mikrobiološko aktivnog okoliša kao npr. kompost. Postoje brojni faktori (npr. mikrobiološka aktivnost, ukupna površina, pH-vrijednost, temperatura i vlažnost) koji utječu na brzinu razgradnje PHA. Konačni proizvodi razgradnje PHA-a u aerobnom okolišu su ugljični dioksid i voda, dok se metan proizvodi bez prisustva kisika. Brzina razgradnje PHA se mijenja ovisno o uvjetima prisutnim u okolini. Primjerice, PHBV (hidroksibutirat i hidroksivalerat) se potpuno razgrađuje nakon 6 tjedana u uvjetima otpadne vode, 75 tjedana unutar zemlje i 350 tjedana ako se razgrađuje u morskoj vodi. [17]

Bakterijski sintetiziran PHA privukao je pažnju jer se može proizvesti iz raznih obnovljivih izvora i zaista je biorazgradiv i vrlo biokompatibilan plastomerni materijal. PHA ima obećavajući potencijal u primjeni kao ambalažni materijal za pakiranje hrane. Međutim, s obzirom na visoke troškove proizvodnje, samo nekoliko dobavljača postoji na tržištu.



Slika 8. Bakterije Wautersia eutropha s akumuliranim granulama poli(hidroksi-alkanoata) [18]

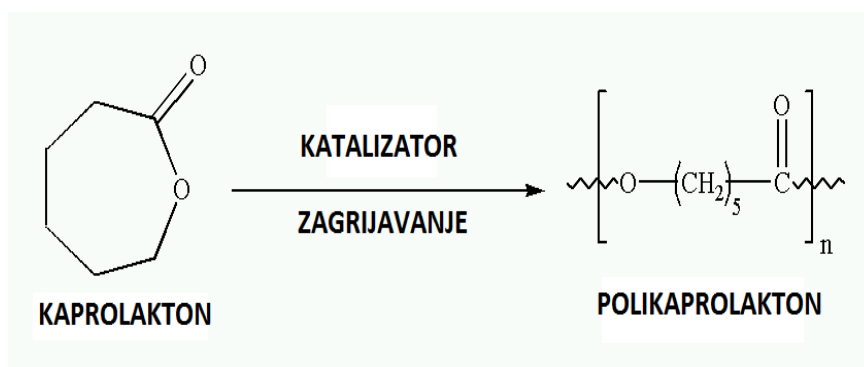
PHA se danas primjenjuje u važnim medicinskim i farmaceutskim područjima uključujući tretiranje povreda i nastalih rana (npr. pri stvaranju šavova, transplantaciji kože), krvožilnih sustava (npr. srčani zalistak, spajanje krvnih žila), ortopediji (npr. menisci, spinalni kanal, zamjena za kosti, uređaji za unutarnje fiksiranje) i sustavu prijenosa lijekova. PHA sve više nailazi primjenu u proizvodnji jednokratne ambalaže, kućanskih uređaja, električnih i elektroničkih uređaja, potrošnih materijala, stabilizatora zemlje u poljoprivredi, ljepila, prevlaka i boja te dijelova automobila. U SAD-u PHA proizvodi kompanija „Metabolix“ procesima fermentacije enzima škroba, biljnih šećera i ulja u mikrobiološkim bioindustrijama. Čitave serije PHA, uključujući homopolimere, kopolimere i terpolimere (polimer načinjen od tri vrsta polimera), proizvode se pod trgovačkim imenom „Mirel“. [19]

2.1.3 Biorazgradivi polimeri bazirani na naftnim derivatima

Uz obnovljive izvore energije, biorazgradive polimere je također moguće dobiti i iz naftnih derivata. Već desetljećima je poznato kako neki sintetički alifatski poliesteri imaju mogućnost biorazgradivosti. Biorazgradivi polimeri bazirani na naftnim derivatima dobivaju se reakcijom polikondenzacije između alifatskih diacida i diola ili ih je moguće sintetizirati polimerizacijom otvaranja prstena biološki dobivenih monomera (unutarnji ciklički esteri hidroksikaboksilnih kiselina). Alifatske i tereftalne kiseline se zajedno mogu koristiti kako bi reagirali s alifatskim diolima u svrhu proizvodnje biorazgradivih alifatsko-aromatičnih kopoliestera. Tipične sintetičke alifatske poliestere predstavljaju polikaprolakton (PCL) , polibutilen sukcinat (PBS) i njihovi kopolimeri. [2]

2.1.3.1 Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton, tj. PCL je semikristalni alifatski poliestar sintetiziran polimerizacijom otvorenog prstena kaprolaktona koja je prikazana na slici 9. Potpuno je razgradiv kroz razne aktivnosti enzima.



Slika 9. Sinteza i struktura polikaprolaktona [2]

Ovisno o molekularnoj masi PCL mogu biti u obliku voštanog čvrstog tijela (M_r iznad nekoliko tisuća) ili kao čvrsti polimer (M_r iznad 20 000). PCL u obliku voštanog čvrstog tijela (engl. *waxy solid*) je obično korišten kao aditiv ili dodatak komponentama. PCL polimer visoke molekulske mase posjeduje mehanička svojstva slična PE s vrijednostima rastezne čvrstoće od 12-30 MPa i istezljivosti od 400 do 900 %. Tablica 1. daje prikaz nekoliko svojstava PCL s različitim vrijednostima molekulske mase. Iz tablice se može zaključiti kako sva svojstva ovise o relativnoj molekularnoj masi. [20]

Tabela 1. Vrijednosti raznih svojstava polikaprolaktona s različitim vrijednostima molekulske mase [20]

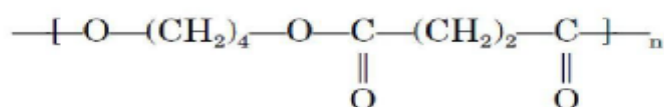
Svojstvo:	PCL 1	PCL 2	PCL 3
Relativna molekulska masa	37 000	50 000	80 000
Temp. taljenja (T_m ; °C)	58-60	58-60	60-62
Rastezna čvrstoća (R_m ; MPa)	13	35	56
Istezljivost (A ; %)	660	800	900

PCL karakterizira fleksibilnost visokomolekularnog lanca i izvanredna obradivost. Nedostatci PCL su niska temperatura taljenja (~60 °C) i niska temperatura staklaste pretvorbe (~-60 °C) što ograničava njegovu primjenu pri višim temperaturama. Stoga se PCL često kombinira i miješa s ostalim polimerima kao što su PP, polikarbonat (PC), polietilen oksid (PEO) i škrob kako bi se proizveli kompoziti traženih svojstava. [21]

PCL vrlo čestu primjenu ima u proizvodnji prehrambene ambalaže te je zbog svoje odlične biokompatibilnosti istraživana kao konstrukcijski materijal (podloga) u inženjerstvu tkiva (npr. mikrostanične PCL pjene se koriste pri regeneraciji tkiva i transplantaciji matičnih stanica). [3]

2.1.3.2 Polibutilen sukcinat (PBS)

Poli(butilen) sukcinat (PBS) predstavlja jedan od najvažnijih biorazgradivih poliestera sintetiziranog reakcijom polikondenzacije između sukcinatne kiseline i butandiola. Reakcija se odvija u dva koraka. U prvom dijelu sinteriranja esterifikacija se odvija između diacida i diola. Zatim se zbiva polikondenzacija u uvjetima visokih temperatura kako bi se oblikovao PBS visoke molekulske mase. Na slici 10. se može vidjeti kemijska struktura dobivenog sinteriranog poli(butilen) sukcinata. [2]



Slika 10. Kemijska struktura poli(butilen) sukcinata [22]

PBS karakterizira relativno visoka temperatura taljenja ($\sim T_m = 113\text{ }^{\circ}\text{C}$) i temperatura toplinske razgradnje ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) te mehanička svojstva koja su usporediva s vrijednostima koje postižu polimeri široke primjene kao što su polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE) i polipropilen (PP). U tablici 2. je prikazana njihova usporedba vrijednosti različitih svojstava s vrijednostima koje postiže PBS-biorazgradivim polimerima pod trgovačkim imenom „*Bionolle*“. [2]

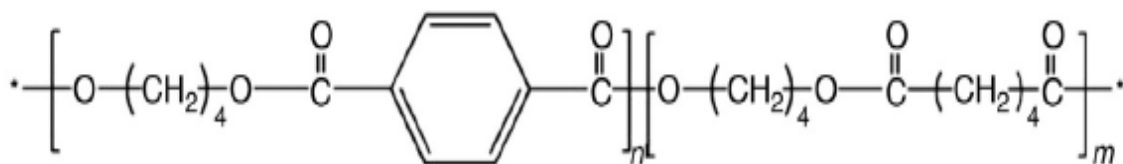
Tabela 2. Usporedba svojstava „*Bionolle*“ biorazgradivog polimera s vrijednostima LDPE, HDPE i PP [23]

Svojstvo:	Bionolle (#1001)	Bionolle (#3001)	LDPE	HDPE	PP
Temp. staklišta (T_g ; $^{\circ}\text{C}$)	-32	-45	-120	-120	5
Temp. tališta (T_m ; $^{\circ}\text{C}$)	114	94	110	129	163
Temp. postojanosti oblika (HDT; $^{\circ}\text{C}$)	97	69	88	110	145
Rastezna čvrstoća (R_m , MPa)	57	47	35	39	44
Modul elastičnosti (E, MPa)	656	323	176	1070	1370
Istezljivost (A; %)	700	900	400	650	800
Maseni protok taljevine pri 190 $^{\circ}\text{C}$ (MFR; g/10 min)	1.5	1.4	2	2	4

PBS ima relativno malu brzinu biorazgradnje zbog njegove velike brzine kristalizacije i visoke kristalnosti. U svrhu poboljšanja fizikalnih svojstava, povećanja biorazgradivosti i šireg područja primjene korištene su različite metode kao što su zamiješavanje i kopolimerizacija. Zahvaljujući odličnoj preradljivosti PBS-a moguće ih je obrađivati injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem i puhanjem filmova (engl. *film blowing*) pomoću konvencionalne opreme za preradu polimera u temperaturnom području 160-200 °C. Stoga ih se smatra kao potencijalna zamjena za petrokemijske poliolefine. [3]

2.1.3.3 Polibutilen adipat-ko-terefalat (PBAT)

Poli(butilen-adipat-ko-terefalat) (PBAT) je alifatsko-aromatski kopoliester kod kojeg je izražena veća gipkost ili fleksibilnost makromolekula glavnog lanca nego kod alifatskih poliestera kao što su PCL i PBS uslijed uključivanja tereftalske skupine unutar molekula. Kemijska struktura PBAT prikazana je na slici 11.



Slika 11. Kemijska struktura poli(butilen-adipat-ko-tereftalata) [2]

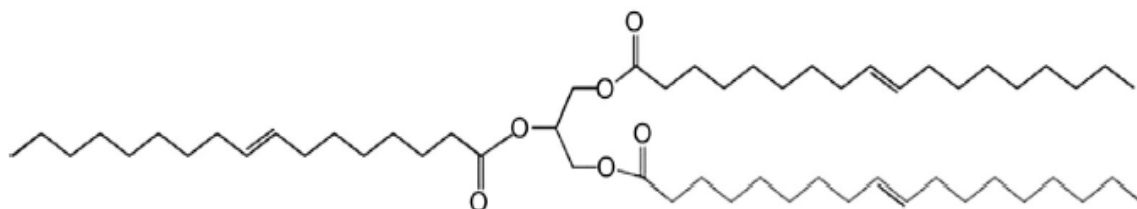
PBAT je moguće sintetizirati konvencionalnim polikondenzacijskim metodama. U stanju je potpuno se razgraditi u zemlji, vodenoj okolini te u kompostirajućim i anaerobnim uvjetima gdje vremensko trajanje varira ovisno o prosječnoj duljini lanaca aromatskih blokova. U tablici 3. su prikazana svojstva triju biorazgradivih alifatsko-aromatskih poliestera. Takvi materijali se većinom danas koriste u poljoprivredi i ambalažnoj primjeni. [2]

Tabela 3. Svojstva triju poli(butilen-adipat-ko-terefalat) polimera [24]

Trgovačko ime:	EcoFlex	Eastar	Biomax
Proizvođač:	BASF, Njemačka	Eastman, SAD	DuPont, SAD
Sirovina:	1,4-Butandiol, adipinska kiselina, tereftalna kiselina	1,4-Butandiol, adipinska kiselina, tereftalna kiselina	PET, alifatska dikarboksilna kiselina
Gustoća (kg/m ³):	1250-1270	1220	1350
Temp. taljenja (°C):	110-115	108	200
Rastezna čvrstoća (MPa):	32-36	20-22	15-50
Istezljivost (%):	580-800	700-730	40-500
Modul elastičnosti (MPa):	-	106-107	60-2100

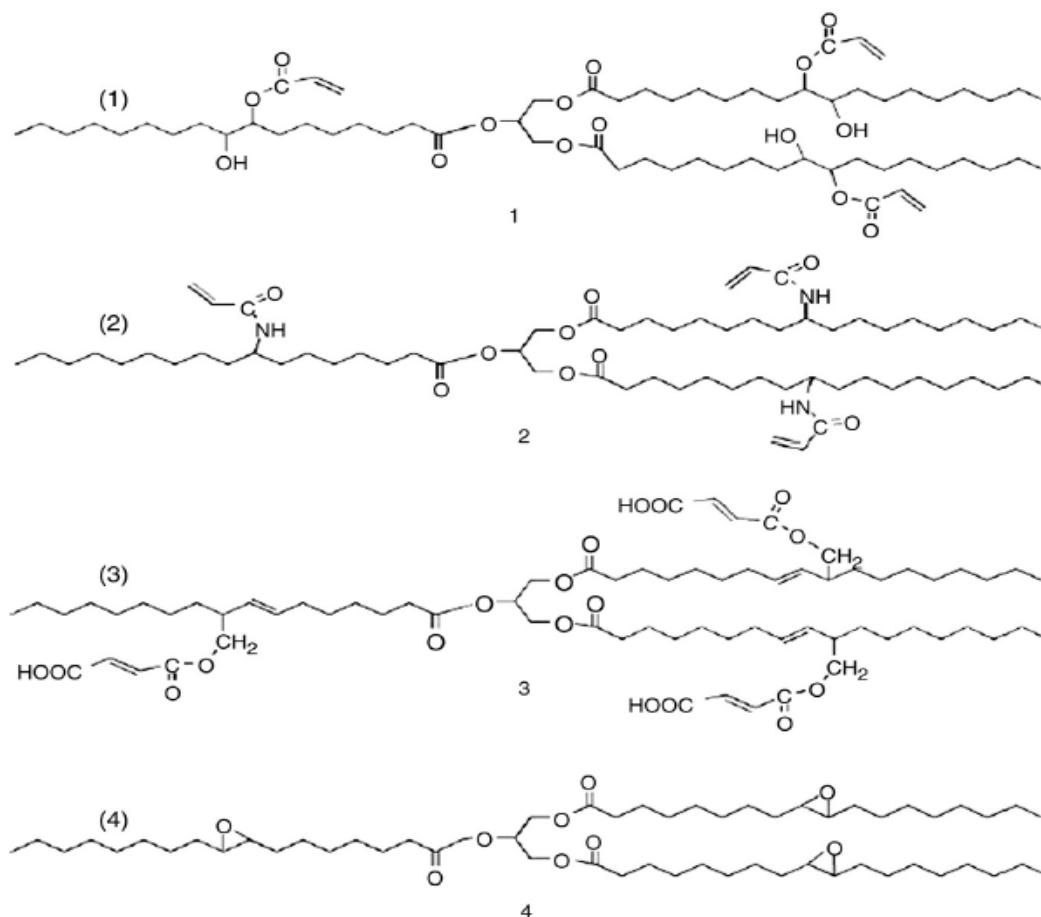
2.1.4 Biorazgradivi polimeri bazirani na biljnim uljima

Biljna ulja (npr. ulje zrna soje, kukuruzno ulje itd.) predstavljaju važne sirovine u svrhu stvaranja bioloških polimera zbog svoje strukture triglicerida i prisustva masnih kiselina. Trigliceridi sadrže reakcijske skupine (kao što su dvostruke ugljikove veze) te alifatske i esterske skupine zbog kojih je moguće uvesti polimerizacijske skupine u trigliceridne molekule pomoću tehnika sintetiziranja. Prije nego ih je moguće upotrijebiti u obliku monomera za polimerne materijale visoke molekulske mase, sva biljna ulja je potrebno funkcionalizirati. Slika 12. prikazuje kemijsku strukturu biljnog ulja. [2]



Slika 12. Kemijska struktura biljnog ulja [2]

Bez provođenja prikladne modifikacije nije moguće proizvesti polimere visoke molekulske mase zbog dvostruke veze u trigliceridima. Na slici 13. su prikazani četiri vrste modificiranih triglicerida. Iz spoja 1 sa slike 13. je sintetizirana duromerna smola pomoću slobodnih radikala polimerizacije, tj. kopolimerizacijom s reaktivnim diluentima kao što je stiren. [25]



Slika 13. Četiri vrste modifikacija glicerida [25]

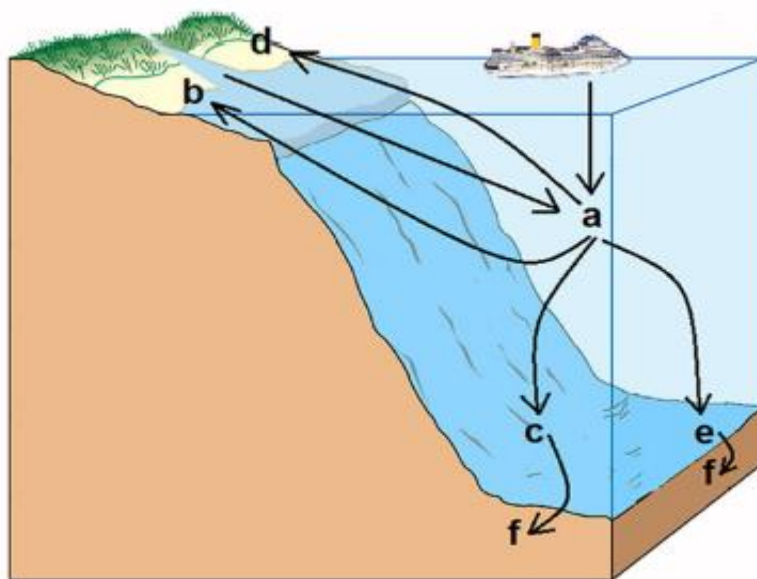
Dobivena smola postigla je mehanička svojstva sličnih vrijednosti koje imaju komercijalno poznati poliesteri i vinil-ester smole. Sve je šira uporaba epoksidne biljne smole u stvaranju prevlaka i tinta te čini glavni sastojak u proizvodnji drugih smola. [26]

Druga vrlo bitna modifikacija biljnih ulja predstavlja pretvorba triglicerida u monogliceride ili digliceride kroz reakciju glicerolize. Ovim postupkom je moguće sintetizirati nekoliko nezasićenih poliestera baziranih na biljnim uljima s temperaturom tališta 60-70 °C. [2]

3. Razgradnja biorazgradivih polimera unutar morske okoline

U svrhu karakterizacije razgradnje polimera unutar morske okoline primarno je potrebno razmotriti moguće lokalitete gdje polimerni otpad može postati izložen. Kao najčešći uvjeti na koje se fokusira tijekom analize njihove razgradnje spominje se pelagijska domena, tj. uvjeti izlaganja koji su prisutni tijekom njihova plutanja na otvorenom moru. Morske mijene i valovi mogu uzrokovati premještanje njihove okoline na obalu što predstavlja novonastali scenarij kojeg je potrebno proučiti. Također, većina biorazgradivih polimera ima veću gustoću nego morska vode te uslijed stvaranja obraštanja (engl. *fouling*) postoji mogućnost njihova potonuća na morsko dno.

Na slici 14. je prikazana morska sredina s mogućim lokalitetima konačno odbačenih biorazgradivih polimernih proizvoda. Pelagijska zona, tj. područje otvorenog mora (a) predstavlja mjesto u kojem polimerni proizvodi završavaju ukoliko su odbačeni direktno iznad pučine ili su nošeni strujama morske vode. Iz područja otvorenog mora, ovisno o morskoj struji i valovima koji ih odnose, moguće je doseći daljnjih pet scenarija: (d) supralitoralno područje (zona u neposrednoj blizini obale, tj. zona prskanja), (b) zadržati se u plimskom području tzv. litoralna zona, (c) potonuti u velike dubine. Također postoji vjerojatnost da jednom kada odbačeni proizvodi dosegnu morsko dno, ostanu i ukopani u mulju (f). [1]



Slika 14. Mogući konačni lokaliteti odbačenih biorazgradivih polimera [1]

Brojna istraživanja koja su obuhvatila epikontinentalni pojas i duboka mora su dokazala kako se velika količina polimera nalazi na morskom dnu. Velik udio polimera ima gustoća nižu od 1 g/cm^3 te stoga imaju tendenciju plutanja do trenutka kada na sebe sakupe vodu ili privuku epibiotu (organizmi koji nastanjuju površinu drugog organizma). Pod težinom obraštavanja raznolikih mikroba, alga i ostalih organizama, polimeri mogu doseći morsko dno. Općenito gledajući, biorazgradivi polimeri imaju tendenciju potonuća zbog gustoće veće od 1 g/cm^3 .

Biorazgradive polimere moguće je usporediti s biljnim tkivima. Njihova kompleksna struktura najviše degradira u prisutnosti micelijskih mikroorganizama (gljivice i aktinomicete). Dakle, može se pretpostaviti kako će postojati razlika u brzini biorazgradnje pri različitim staništima (npr. pelagijska zona ili zona gdje je postoji određena količina sedimenata) gdje je stupanj prisutnosti micelijskih organizama drugačiji. Tako je na sličan način dokazan njihov važan utjecaj na proces biorazgradnje i u ostalim okruženjima kao što su kompost ili zemljino tlo.

Uz nizak sadržaj nutrijenata, pelagijska zona i područje pri površinskom dijelu morske vode sadržava mikrobiološku eukariotsku komponentu prehrambenog lanca pretežno sačinjenu od slobodnih jednostaničnih organizama koji prirodno obavljaju svoje primarne funkcije razmnožavanja i autotrofne prehrane (stvaranje biljne mase putem kombinacije Sunčeve svjetlosti, ugljikova dioksida i hranjivih tvari). Takva staništa nisu privlačna organizmima koji se primarno prehranjuju priljubljuvanjem uz veću fizičku podlogu te osmotropijom (proces prehrane gdje se raspadajuće organske tvari apsorbiraju osmozom). [1]

3.1 Razgradnja polimera

Razgradnja polimera predstavlja sve procese koji umanjuju njegova uporabna svojstva. Ona je posljedica promjene u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi koje su izazvane kemijskim ili fizičkim utjecajem. Najznačajniji mehanizmi razgradnje makromolekulnih lanaca predloženi su tablicom 4. [27]

Tabela 4. Mehanizmi razgradnje polimera [27]

Mehanizam razgradnje	Djelovanje na polimere
Kratkovalno UV-zračenje, γ zračenje, zračenje elektrona	Svi polimeri
Zračenje, toplina, mehanička energija	Svi polimeri
UV-zračenje	Polimeri s ketonskim, amidnim, uretanskim i esterskim skupinama
Svjetlosno zračenje, toplina	Djelomice oksidirani polimeri
Hidroliza, lužnato katalizirana	PA, PUR, PI, polimeri na temelju uree
Hidroliza, kiselinski katalizirana	PA, PUR, POM, poliesteri, siloksani
Toplinska razgradnja	Poliolefini, oksidirajući polimeri, PVC

Ukoliko bi, primjerice, okolni mediji agresivno djelovali, moraju prije svega prodrijeti (difundirati) u strukturu materijala. Pritom se mnogobrojna oštećenja strukture polimera u uporabi temelje na djelomičnom prekidanju sekundarnih (tj. fizikalnih) veza među makromolekulnim lancima. Razgradnja samo primarnih, kovalentnih veza, tzv. isključivo kemijsko djelovanje, rijetko je moguća. Promjena stanja i svojstava materijala pri kemijsko-fizikalnim utjecajima nalikuje onoj kod prirodnih organskih polimera. Stoga se naziv starenje za takve promjene smatra opravdan.

Za uporabu su najznačajnije fizikalne promjene u strukturi polimera: bubrenje, mekšanje i otapanje. Posljedica takvih promjena jesu promjena oblika polimernog tijela (u slučaju potpunog otapanja i potpuna promjena agregatnog stanja) i njegovih uporabnih svojstava. Te su pojave u vezi s mehanizmima prijenosa tvari kroz strukturu polimera.

Adsorpcija označava fizikalno vezanje plinova, para i kapljevina na površini materijala (u ovom slučaju polimera). Pri promjeni stanja ravnoteže moguć je i obrnut proces, tzv. desorpcija. Osim što se mogu vezati na površini tvari (adsorpcija) plinovi se u kapljevinama ili čvrstim tvarima mogu i otopiti. Takav mehanizam naziva se apsorpcijom. Obrnuti mehanizam naziva se desorpcijom ili često eksorpcijom, a zajedno se nazivaju sorpcijskim procesima. [27]

Prijenos tvari kroz druge čvrste tvari ili mirujuće tekućine uzrokovan isključivo razlikom u koncentraciji tvari naziva se difuzijom (molekulnom difuzijom). Kako je već naglašeno, difundirajuće molekule plinova i kapljevina uzrokuju povećanje obujma polimera (bubrenje). Daljnje povećanje količine difundirajuće tvari može uzrokovati otapanje polimera. Međutim, da bi polimer bio topljiv, mora biti u stanju primiti veliku količinu otapala. Osim toga, makromolekule se moraju moći fizički odvojiti (pucanje sekundarnih veza), a da pritom ne dolazi do njihove kemijske razgradnje. To znači također da makromolekulni lanci ne smiju biti umreženi. Svojstvo difuznosti polimera čini temelj prilikom proizvodnje posebnih propusnih filmova i folija za pakovanje. [27]

3.2 Standardne metode i norme za analizu biorazgradivosti biorazgradivih materijala

Danas su razvijene standardne metode ispitivanja i specifikacije potrebne za karakterizaciju biorazgradivosti i kompostabilnosti ambalažnog materijala (npr. europski usklađeni standard EN 13432:2000). Općenito govoreći, razgradnja polimera se ispituje pomoću metoda koje simuliraju okolišne uvjete unutar laboratorija. Posljednjih godina je područje istraživanja biorazgradnje većinom usmjeren prema organskoj uporabi (npr. biorazgradnji u kompostanama) jer su biorazgradivi polimeri zamišljeni u svrhu proizvodnje komposta. Primjerice, razlaganje polimernih proizvoda tijekom procesa kompostiranja se može odrediti uz pomoć metode prema ISO 20200 (2004) normi. U stvarnosti se proces kompostiranja simulira u laboratorijskom reaktoru: analizirani polimerni proizvodi su smješteni unutar reaktora te su pomiješani zajedno sa sintetičkim organskim otpadom. Stupanj razlaganja je određen filtriranjem nastalog komposta nakon vremenskog perioda od 3 mjeseca. Ukoliko se proizvod razgradio, njene čestice će proći kroz filter (mreža s rupicama od 2 mm) skupa s kompostom te ih neće biti moguće međusobno razlikovati. Ova metoda se koristi u svrhu mjerenja fizikalne razgradnje proizvoda, tj. njegovog razlaganja, ali ne otkriva mogući nastavak razlaganja njegovih fragmenata. [1, 28, 29]



Slika 15. Oznaka kompostabilnosti proizvoda prema Europskoj normi [30]

Razlaganje u fragmente čini prvu fazu razgradnje polimernih materijala. Rezultat cijelog procesa je pretvorba u ugljikov dioksid (CO_2) čime se zaključava s ekološkim ciklusom. Ovi podaci se mogu dobiti putem mjerenja biorazgradnje pod uvjetima kompostiranja pomoću ISO 14855 (2005) metode ispitivanja. Polimerni uzorak je smješten u bioreaktor (koji već sadrži zreli kompost) gdje se nadgledava razvoj i stvaranje CO_2 kao dokazom biorazgradnje. Očekivana pretvorba u CO_2 neće biti 100 % čak i u slučaju kompletne biorazgradnje zbog rasta i povećanog broja mikroorganizama koji se nastanjuju unutar polimera. Dobivene vrijednosti se uglavnom kreću između 60 i 100 %. Materijal poput celuloze (čije je odvijanje biorazgradnje sigurno) može pomoći kao referenca prilikom ispravnog interpretiranja rezultata ostalih materijala.

Podaci o razlaganju i biorazgradnji su utemeljeni u definiranju ponašanja biorazgradivih proizvoda u određenim uvjetima. Ovo je na sličan način moguće primijeniti i u morskim uvjetima čime se simuliraju uvjeti otvorenog mora.

Danas se većina postojećih metoda za ispitivanje razgradnje polimera na biološkoj bazi u morskom okruženju temelji na analizama provedenim u laboratoriju ili direktno na terenu. Često korišten pristup ispitivanja temelji se na direktnom izlaganju morskoj vodi na različitim lokacijama pri dubinama od oko 1-2 m. Uzorci biopolimera su zaštićeni raznim mrežama i metalnim kavezima te potopljeni u morsku vodu. Stupanj razgradnje se određuje mjerenjem promjena nekih od značajnijih fizikalnih svojstava kao što su: promjena u molekularnoj masi, raspodjela molekularne mase, svojstva vlačne čvrstoće, gubitak mase, morfološke promjene itd. [1]

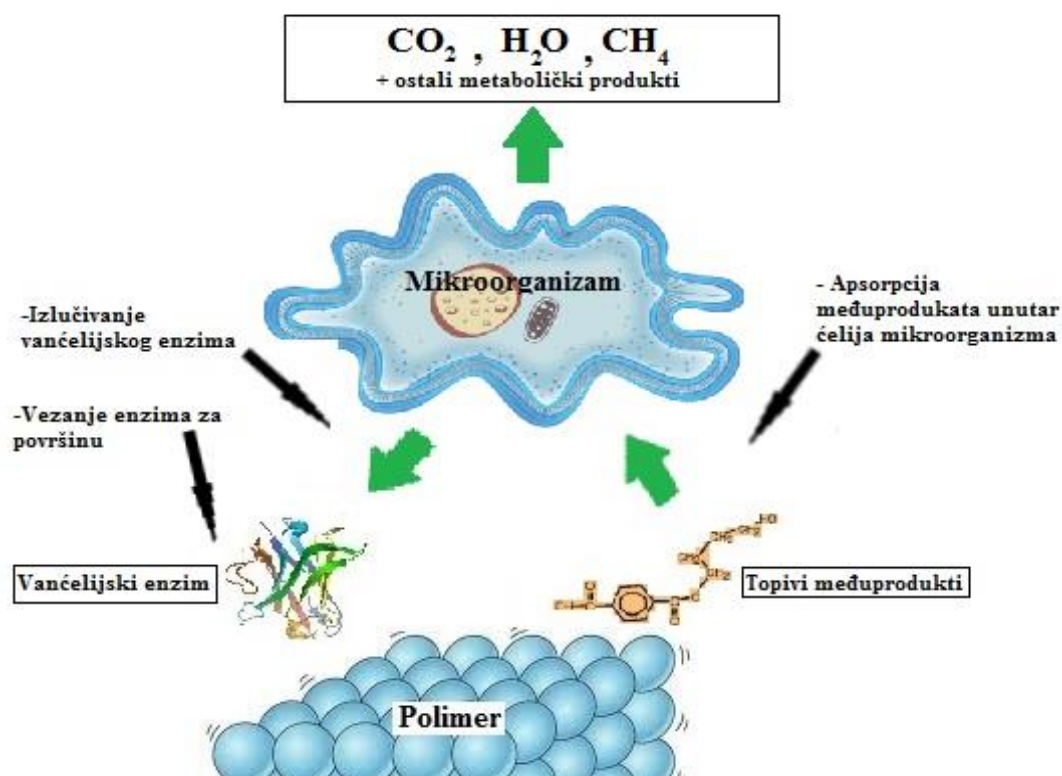
Druga metoda ispitivanja bazira se na akvarijima koji se koriste u svrhu stvaranja pelagijskih uvjeta kako bi se utvrdile promjene u fizikalnim svojstvima polimernih uzoraka zaštićenih mrežama.

Biološka razgradnja se obično mjeri metodama za simuliranje pelagijskih uvjeta. Primjerice, aerobna biorazgradnja mjeri se prema ASTM D6691 normi poznatoj pod imenom: „Standardna metoda ispitivanja u svrhu određivanja aerobne biorazgradnje plastičnih materijala unutar morskog okruženja prema definiranim mikrobiološkim udrugama“ (engl. „*Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium*“). U skladu s normom, plastični uzorak se potapa u sintetiziranu otopinu mora te se određivanjem stvaranja ugljičnog dioksida ili gubitka mase procjenjuje proces biorazgradnje. [31]

Metode određivanja degradacije unutar supralitoralne, litoralne i sublitoralne zona te područja velikih dubina, gdje su polimeri izloženi kombinaciji raznog sedimenta i morske vode, još uvijek nisu standardizirane. [1]

3.3 Enzimska razgradnja biorazgradivih polimera

Neki biorazgradivi polimeri degradiraju u biološkoj okolini kada su u njihovoj blizini prisutni razni mikroorganizmi. Takve okoline uključuju zemlju, more, rijeku, jezero kao i tijela ljudi i životinja. Biorazgradnja polimera predstavlja djelovanje mikroorganizama prema pretežno netopljivim polimernim materijalima. Zbog svojstva netopljivosti i visoke molarne mase polimernih molekula, mikroorganizmi nisu u stanju direktno se pripojiti polimerima vanjskom staničnom membranom na mjesta gdje se odvija većina biokemijskih procesa. Stoga se prvo odvija izlučivanje vanćelijskih enzima što depolimerizira polimer izvan njegovih ćelija. Slika 16. prikazuje shemu općenitog mehanizma enzimske katalizirane degradacije polimera. Nakon što se molarna masa dovoljno umanja sve do stanja topivih međuprodukata, postaju sposobni postati dijelom metabolizma mikroorganizma. Rezultat ovakvih procesa su konačni produkti u obliku vode, ugljičnog dioksida, metana (u slučaju anaerobne razgradnje) te se stvara nova biomasa. [32]



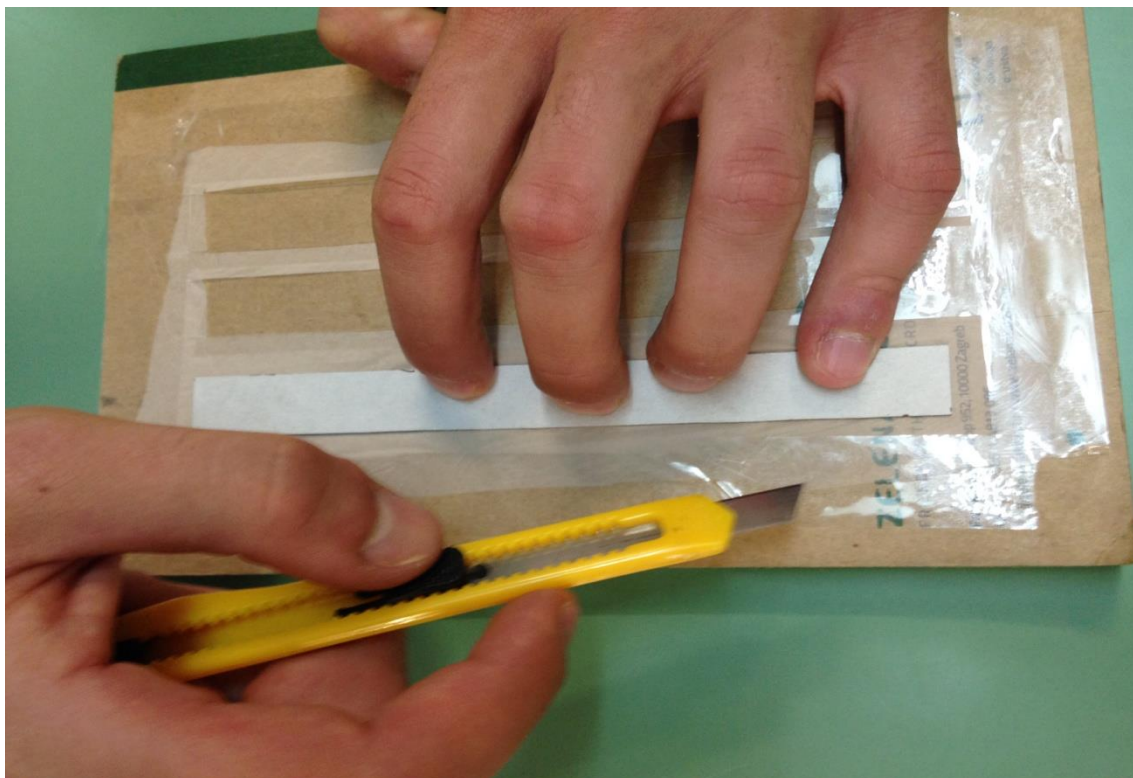
Slika 16. Shema općenitog mehanizma enzimske katalizirane degradacije polimera [32]

4. Eksperimentalni dio

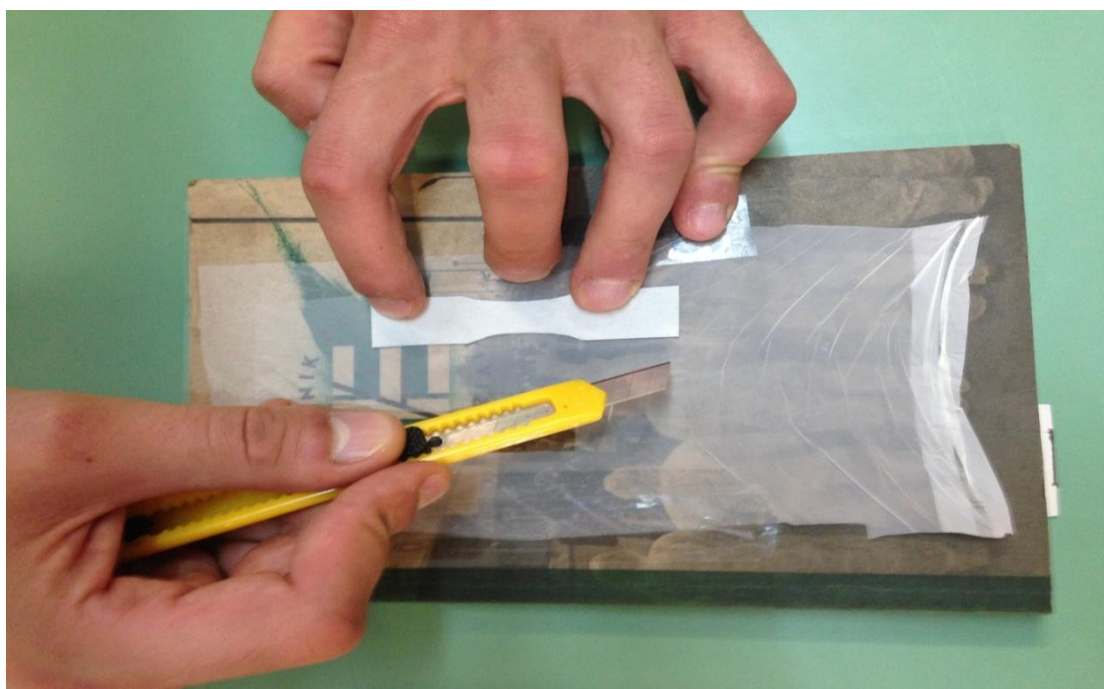
Eksperimentalni dio rada sadržava analizu utjecaja morske okoline na svojstva i brzinu degradacije biorazgradivog polimera. Cilj rada je predstaviti kratki pregled metodologija korištenih pri analizi fizikalne i biološke degradacije unutar laboratorijski simulirane morske okoline tijekom 50 dana, koliko je trajalo ispitivanje. Također, provedena su ispitivanja mehaničkih svojstava kao što su vlačna čvrstoća i vlačna žilavost te su se rezultati bilježili u različitim vremenskim intervalima.

4.1 Priprema ispitnih uzoraka za daljnja ispitivanja

Prilikom pripreme ispitnih uzoraka, prvi korak je sadržavao proučavanje standardnih normi u kojima su utvrđene dimenzije uzoraka namijenjenih mjerenju vlačne čvrstoće i vlačne žilavosti. Standardne norme su prikazane u nastavku rada. Uzorci su izrezivani iz biorazgradive polimerne vrećice. Kako bi se uzorci pravilno izrezali sa što manje zareza (koncentratora naprezanja) koji mogu ponuditi pogrešne rezultate kod ispitivanja mehaničkih svojstava, potrebno je izraditi čvrste kalupe od kartona. Kalupi su tijekom izrezivanja pritisnuti uz polimerne vrećice te je izrezivanje uzoraka izvršeno uz pomoć alata skalpela.



Slika 17. Izrezivanje ispitnog uzorka za ispitivanje vlačne čvrstoće



Slika 18. Izrezivanje ispitnog uzorka za ispitivanje žilavosti

4.2 Izlaganje uzoraka unutar pripremljene morske okoline

Nakon početne pripreme uzoraka potrebno je laboratorijski pripremiti morsku otopinu. Sastav morske otopine pronađen je u navedenoj literaturi te se pojedine komponente otopine može vidjeti na slici 19. Korištenu koncentraciju je moguće vidjeti u tablici 5. Navedena količina kemijskih spojeva soli dostatna je za pripravu 1 L otopine. Prilikom mjerenja dodane koncentracije korištena je mehanička vaga s točnošću mjerenja 10^{-2} g, dok je mjerenje odvage borne kiseline provedeno na analitičkoj vagi „Ohaus, Analytical plus“ s točnošću mjerenja 10^{-5} g.

Tabela 5. Kemijski sastav laboratorijski priređene morske otopine [1]

Kemijski spoj soli	Koncentracija (g/L)
NaCl	22
$\text{MgC}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,7
Na_2SO_4	3,7
CaCl_2	1
KCl	0,65
NaHCO_3	0,2
H_3BO_3	0,023



Slika 19. Kemijski spojevi soli korišteni u pripravi otopine morske vode



Slika 20. Mehanička vaga

Uzorci su izloženi u različitim vremenskim intervalima kako bi se utvrdio utjecaj morske okoline na fizikalna i mehanička svojstva. Uzorci su izloženi u vremenskim intervalima od 9, 20, 30, 40 i 50 dana. U pojedinom intervalu ispituje se po 5 uzoraka u svrhu dobivanja kvalitetnijeg rezultata. Uzorci unutar svakog intervala označeni su s različitim bojama radi lakšeg razlikovanja (crni, zeleni, smeđi, plavi i crveni). Na slici 21. su prikazane laboratorijske čaše s uzorcima uronjenim u morsku otopinu.

Čaša 1. sadržavala je uzorke namijenjene ispitivanju za vremenske intervale od 9 i 20 dana. U čaši 2. su uzorci bili izloženi vremenskim periodima od 30 i 40 dana, dok su se ispitivanja na uzorcima provodila nakon što su uzorci u otopini u čaši 3. bili izloženi 50 dana.



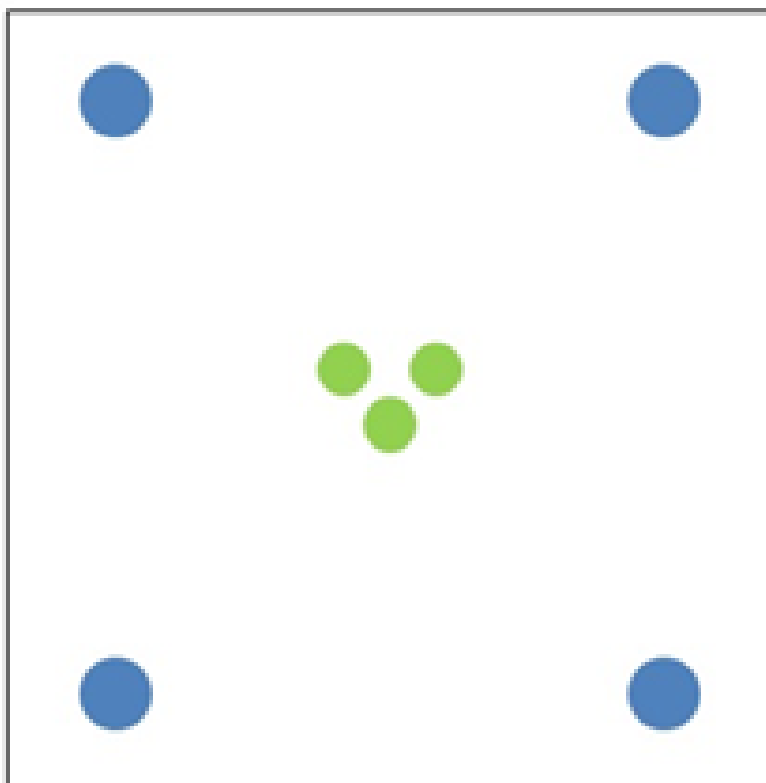
Slika 21. Uzorci uronjeni u pripremljenu morsku otopinu

Skupovi uzoraka naznačeni s crnom, smeđom i crvenom bojom sadržavali su po jedan uzorak za ispitivanje vlačne čvrstoće i vlačne žilavosti te po jedan uzorak za mjerenje debljine folije. Skupovi uzoraka naznačeni s zelenom i plavom bojom sadržavali su po jedan uzorak za ispitivanje mehaničkih svojstava, ali bez uzoraka za mjerenje debljine folije. Prije provođenja mjerenja uzorci su ostavljeni da se osuše na 24 h pri sobnoj temperaturi.

4.3 Mjerenje debljine folije

Mjerenja debljine folije su izvedena u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu koji je nositelj nacionalnog etalona duljine. Nalazi se u prostoriji u kojoj se temperatura kontrolira i iznosi $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mjerenja debljine su izvedena kontaktnom metodom na jednoosnom univerzalnom mjernom uređaju. Uređaj je povezan s kompjuterskim softverom koji prikazuje rezultate.

Uzorak je smješten između bočnih površina dvaju valjaka s ravnim završecima pomoću kojih se mjeri debljina. Rezultati mjerenja direktno se očitavaju na računalu. Za svaki vremenski interval uzeta su po tri uzorka, zajedno s jednim uzorkom koji nije bio izložen morskoj otopini. Ukupno se sedam puta mjerila debljina po uzorku od čega su pozicije mjerenja četiri puta bile uz rub, a tri puta u središnjem dijelu uzorka. Slika 22. prikazuje pozicije na kojima su provedena mjerenja debljine. Rezultati mjerenja debljina folija u svakom vremenskom intervalu prikazani su u tablicama 6.-11. te na slici 23.



Slika 22. Pozicije mjerenja debljine folije

Tabela 6. Debljina uzoraka folije neizložene u morskoj sredini

Redni broj mjerenja	h, mm
1	0,0109
2	0,0098
3	0,0106
4	0,0101
5	0,0104
Srednja vrijednost, mm	0,0104
Standardna devijacija	0,00049
Standardna pogreška	0,000191311

Tabela 7. Debljina uzoraka folije nakon 9 dana izlaganja u morskoj sredini

Redni broj mjerenja	h, mm (Uzorak - crni)	h, mm (Uzorak – smeđi)	h, mm (Uzorak – crveni)
1	0,0108	0,01	0,0092
2	0,0102	0,0103	0,0092
3	0,0101	0,0102	0,0097
4	0,011	0,0105	0,0103
5	0,0105	0,0101	0,0105
Srednja vrijednost, mm	0,0105	0,0102	0,0098
Srednja vrijednost svih uzoraka, mm	0,0102		
Standardna devijacija	0,000506341		
Standardna pogreška	0,000130737		

Tabela 8. Debljina uzoraka folije nakon 20 dana izlaganja u morskoj sredini

Redni broj mjerenja	h, mm (Uzorak – crni)	h, mm (Uzorak – smeđi)	h, mm (Uzorak – crveni)
1	0,01	0,0116	0,0101
2	0,0104	0,0103	0,0101
3	0,011	0,0094	0,0106
4	0,0114	0,0113	0,0105
5	0,0119	0,0107	0,0108
Srednja vrijednost, mm	0,0109	0,0106	0,0104
Srednja vrijednost svih uzoraka, mm	0,0103		
Standardna devijacija	0,00065734		
Standardna pogreška	0,000169724		

Tabela 9. Debljina uzoraka folije nakon 30 dana izlaganja u morskoj sredini

Redni broj mjerenja	h, mm (Uzorak – crni)	h, mm (Uzorak – smeđi)	h, mm (Uzorak – crveni)
1	0,0096	0,0104	0,0114
2	0,01	0,0102	0,0111
3	0,0096	0,0103	0,0112
4	0,0099	0,0097	0,0106
5	0,0102	0,0091	0,0108
Srednja vrijednost, mm	0,0098	0,0099	0,011
Srednja vrijednost svih uzoraka, mm	0,0103		
Standardna devijacija	0,00065734		
Standardna pogreška	0,000169724		

Tabela 10. Debljina uzoraka nakon 40 dana izlaganja u morskoj sredini

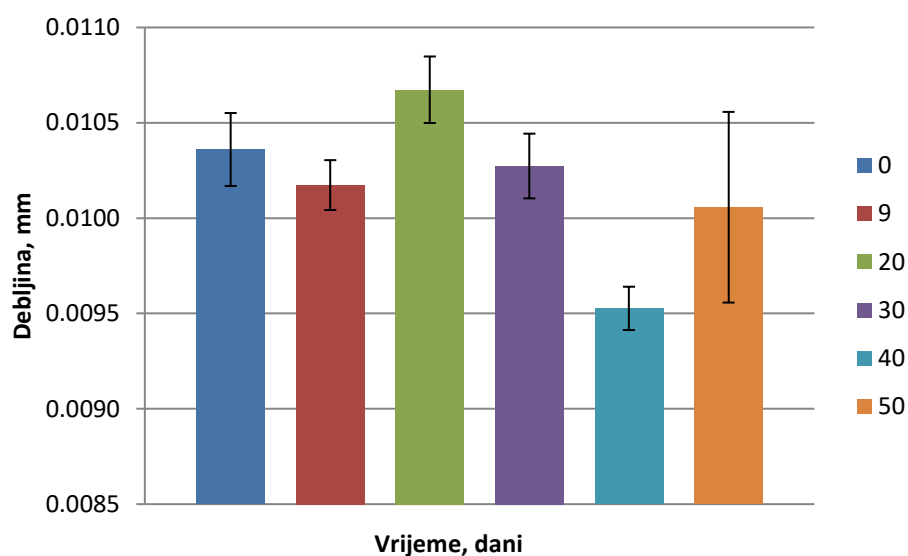
Redni broj mjerenja	h, mm (Uzorak – crni)	h, mm (Uzorak – smeđi)	h, mm (Uzorak – crveni)
1	0,0095	0,0097	0,0094
2	0,0098	0,0093	0,0096
3	0,0087	0,0097	0,0098
4	0,0096	0,0097	0,0099
5	0,0084	0,0098	0,01
Srednja vrijednost, mm	0,0092	0,0096	0,0097
Srednja vrijednost svih uzoraka, mm	0,0095		
Standardna devijacija	0,000439913		
Standardna pogreška	0,000113585		

Tabela 11. Debljina uzoraka nakon 50 dana izlaganja u morskoj sredini

Redni broj mjerenja	h, mm (Uzorak – crni)	h, mm (Uzorak – smeđi)	h, mm (Uzorak – crveni)
1	0,0095	0,0094	0,0099
2	0,0094	0,01	0,0091
3	0,0104	0,0104	0,0098
4	0,0106	0,0101	0,0104
5	0,0103	0,0102	0,0109
Srednja vrijednost, mm	0,0099	0,0101	0,0102
Srednja vrijednost svih uzoraka, mm	0,0101		
Standardna devijacija	0,000500571		
Standardna pogreška	0,000109234		

Tabela 12. Debljina uzorka u ovisnosti o vremenu izloženosti u morskoj sredini

Vrijeme, t [dani]:	Debljina folije, h [mm]:
0	0,0104
9	0,0102
20	0,0107
30	0,0103
40	0,0095
50	0,0101



Slika 23. Grafički prikaz utjecaja vremena na promjenu u debljini folije unutar morske okoline

Rezultati mjerenja debljine folije su pokazali kako je tijekom 50 dana izlaganja morskoj otopini debljina bila približno jednaka nakon svakog vremenskog intervala mjerenja. Blage oscilacije vrijednosti prisutne su zbog načina oblikovanja materijala u tanke folije gdje parovi valjaka provlače sirovinu.

4.4 Mjerenje mase folija

Mjerenje mase provedeno je na svim uzorcima prije i nakon izlaganja morskoj okolini u cilju utvrđivanja promjene njenog stanja u vidu porasta ili gubitka. U tu svrhu korištena je precizna analitička vaga s točnošću mjerenja 10^{-5} g „Ohaus, Analytical plus“ prikazana na slici 24. Kako bi se utvrdilo vrijeme trajanja procesa sušenja nakon vađenja uzoraka iz morske otopine potrebno je bilo ostaviti uzorke da se osuše pri sobnoj temperaturi na 3 h i 24 h te se u tablici 13. može vidjeti razlika u masi pri različitim vremenskim intervalima sušenja. Stoga je zaključeno kako će se uzorci do kraja ispitivanja sušiti 24 h u cilju što većeg uklanjanja eventualno prisutne vlage koja bi utjecala na rezultate mjerenja. Tablice 14.-19. prikazuju rezultate mjerenja mase svih uzoraka nakon različitog vremenskog perioda izlaganja morskoj okolini.



Slika 24. „Ohaus, Analytical plus“ analitička vaga

Tabela 13. Razlika u masi uzoraka nakon različitih vremenskih intervala sušenja

Uzorak	Masa uzorka prije izlaganja morskoj otopini; m [mg]	Masa uzorka izloženog 9 dana u morskoj sredini nakon 3 h sušenja; m [mg]	Masa uzorka izloženog 9 dana u morskoj sredini nakon 24 h sušenja; m [mg]
1	15,66	15,48	15,43
2	16,23	15,86	15,73
3	32,23	32,11	31,96
4	32,16	31,43	31,27
5	24,63	24,58	24,38

Tabela 14. Promjena mase uzoraka nakon 9 dana izlaganja u morskoj sredini

Uzorak	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. čvrstoće Δm, [mg]	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. žilavosti Δm, [mg]	Promjena mase uzoraka za mjerenje debljine folije Δm, [mg]
1	(0,75)	(0,28)	(1,39)
2	(0,45)	(0,53)	-
3	-0,12	-0,18	(0,18)
4	-0,73	-0,37	-
5	(0,17)	(0,3)	-0,05
Srednja vrijednost modula promjene mase; Δm [μg]	0,425	0,275	0,05
Ukupna srednja vrijednost modula promjene mase; $\Sigma \Delta m$ [μg]	0,27		
Standardna devijacija:	0,2492		
Standardna pogreška:	0,0648		

Tabela 15. Promjena mase uzoraka nakon 20 dana izlaganja u morskoj sredini

Uzorak	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. čvrstoće Δm , [mg]	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. žilavosti Δm , [mg]	Promjena mase uzoraka za mjerjenje debljine folije Δm , [mg]
1	-0,93	-0,02	(0,69)
2	-0,8	-0,05	-
3	(0,15)	(0,27)	(0,75)
4	-0,1	-0,44	-
5	-0,61	-0,25	(0,56)
Srednja vrijednost modula promjene mase; $ \Delta m $ [μg]	0,61	0,19	-
Ukupna srednja vrijednost modula promjene mase; $\Sigma \Delta m $ [μg]	0,4		
Standardna devijacija:	0,3517		
Standardna pogreška:	0,1243		

Tabela 16. Promjena mase uzoraka nakon 30 dana izlaganja u morskoj sredini

Uzorak	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. čvrstoće Δm , [mg]	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. žilavosti Δm , [mg]	Promjena mase uzoraka za mjerjenje debljine folije Δm , [mg]
1	-1,61	-1,16	-1,22
2	-1,31	-0,59	-
3	-1,62	-0,9	-1,27
4	-1,21	-0,87	-
5	-1,89	-0,87	-1,13
Srednja vrijednost modula promjene mase, $ \Delta m $ [μg]	1,528	0,878	1,206
Ukupna srednja vrijednost modula promjene mase; $\Sigma \Delta m $ [μg]	1,204		
Standardna devijacija:	0,3564		
Standardna pogreška:	0,0988		

Tabela 17. Promjena mase uzoraka nakon 40 dana izlaganja u morskoj sredini

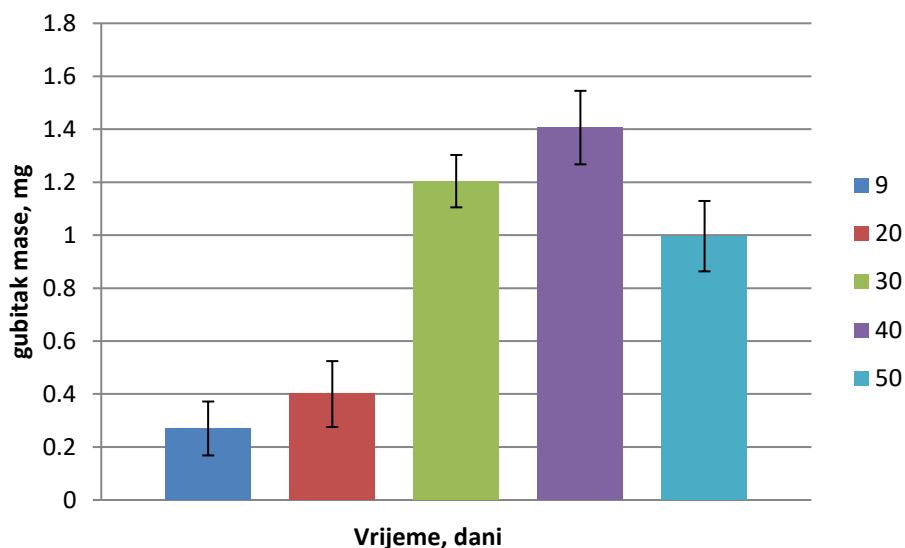
Uzorak	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. čvrstoće Δm, [mg]	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. žilavosti Δm, [mg]	Promjena mase uzoraka za mjerjenje debljine folije Δm, [mg]
1	-1,33	-0,85	-0,98
2	-1,86	-0,91	-
3	-1,55	-1,08	-1,24
4	-1,6	-1,03	-
5	-2,54	-1,26	-2,05
Srednja vrijednost modula promjene mase; Δm [μg]	1,776	1,026	1,423
Ukupna srednja vrijednost modula promjene mase; $\Sigma \Delta m$ [μg]	1,406		
Standardna devijacija:	0,5003		
Standardna pogreška:	0,1387		

Tabela 18. Promjena mase uzoraka nakon 50 dana izlaganja u morskoj sredini

Uzorak	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. čvrstoće Δm, [mg]	Promjena mase uzoraka za ispitivanje vlač. žilavosti Δm, [mg]	Promjena mase uzoraka za mjerjenje debljine folije Δm, [mg]
1	-1,55	-0,84	-0,68
2	-1,76	-0,82	-
3	-1,29	-0,62	-0,69
4	-1,17	-0,09	-
5	-1,47	-0,59	-1,38
Srednja vrijednost modula promjene mase; Δm [μg]	1,448	0,592	0,9167
Ukupna srednja vrijednost modula promjene mase; $\Sigma \Delta m$ [μg]	0,9961		
Standardna devijacija:	0,4791		
Standardna pogreška:	0,1328		

Tabela 19. Promjena mase uzoraka u ovisnosti o vremenu izloženosti u morskoj sredini

Vrijeme, t [dani]	Ukupna srednja vrijednost modula promjene mase, Δm [mg]
9	0,27
20	0,4
30	1,2038
40	1,4061
50	0,9961



Slika 25. Grafički prikaz utjecaja vremena na promjenu mase uzoraka unutar morske okoline

Iz rezultata mjerenja mase vidljivo je kako stupanj njenog gubitka raste te nakon 40 dana doseže najveću vrijednost koja je pet puta veća nego nakon početnih 9 dana mjerenja gubitka mase. Fizikalna promjena gubitka mase je prisutna za vrijeme ukupnog trajanja ispitivanja uslijed desorpcije, tj. otapanja biorazgradivog polimera..

4.5 Ispitivanje mehaničkih svojstava

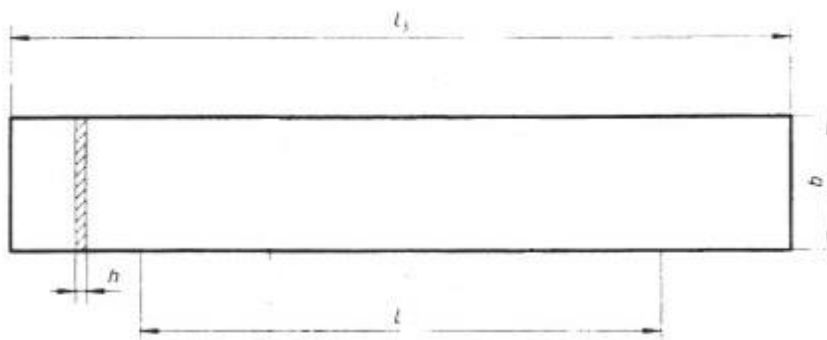
Mehanička svojstva materijala osnovni su kriterij pri ocjeni uporabnih karakteristika pojedinih materijala. Pomoću mehaničkih svojstava može se objektivno ocijeniti kvaliteta materijala u prijamnoj kontroli poluproizvoda, te u završnoj kontroli proizvoda. Na osnovi nekih mehaničkih i tehnoloških svojstava materijala utvrđuju se tehnološki parametri u proizvodnji. Mehanička svojstva materijala su, kao i sva ostala svojstva, posljedica strukturnog stanja materijala, koje se dobiva obradom materijala određenog sastava određenim tehnološkim postupkom. Tako se izborom materijala i odgovarajućeg tehnološkog postupka postiže ciljano strukturno stanje materijala koje daje željena svojstva. Na području ispitivanja mehaničkih svojstava razvijena je eksperimentalna oprema pomoću koje je moguće epruvete opterećivati na način sličan onome koji će odgovarajući proizvod biti opterećen tokom eksploatacije. Epruvete su uzorci na kojima se provode ispitivanja; normiranog su oblika i dimenzija. Njihov broj trebao bi biti što veći kako bi se dobio veći broj rezultata, a time i veća točnost mjerenja. [33]

Prilikom ovog ispitivanja dobiveno je po 25 epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i vlačne žilavosti. Mjerenja vlačne čvrstoće i istezljivosti izvedena su u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava u sklopu Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, dok se mjerenje vlačne žilavosti provodilo u Laboratoriju za polimere i kompozite na istom fakultetu.

4.5.1 Vlačna čvrstoća i istezljivost

Vlačna čvrstoća R_m je osnovno mehaničko svojstvo materijala, uz granicu razvlačenja, na osnovu kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti na naprezanje. Vlačna čvrstoća predstavlja omjer maksimalne postignute sile pri vlačnom ispitivanju na kidalici i površini početnog presjeka ispitivanog uzorka ili epruvete. Pogrešno ju je nazivati maksimalnim naprezanjem, već naprezanjem pri maksimalnoj sili. Naime, površina presjeka epruvete od trenutka postizanja maksimalne sile počinje se naglo smanjivati pa stvarno naprezanje, unatoč smanjenju sile, raste. Vlačna čvrstoća je osnovno mehaničko svojstvo na temelju kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti. [33]

Prije provođenja ispitivanja na kidalici potrebno je izraditi uzorak propisanog oblika i dimenzija iz materijala kojeg želimo ispitati. Na kidalici se direktno mjeri vlačna sila i produljenje Δl epruvete. Određivanje dimenzije epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće vršilo se sukladno europskoj normi za ispitivanje svojstva vlačne čvrstoće polimernih filmova tanjih od 1 mm EN ISO 527-3. Slika 26. prikazuje takvu epruvetu. [34]



Slika 26. Epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i istezljivosti prema EN ISO 527-3 normi [34]

b – širina: 10 – 25 mm

h – debljina: ≤ 1 mm

L – početni razmak između čeljusti: 100 mm \pm 5 mm

l_3 – ukupna duljina: ≥ 150 mm

Sukladno normi, l_3 predstavlja ukupnu dužinu epruvete koja prema normi iznosi najmanje 150 mm. Širina epruvete b određena je normom i mora iznositi $b = 10 - 25$ mm te je u ovom radu iznosila približno 15 mm. Debljina epruvete h izmjerena je i iznosi prema prethodno spomenutim rezultatima rada kod mjerenja debljine folije. Oznaka L predstavlja početni razmak između čeljusti te prema normi iznosi $L = 100 \pm 5$ mm. [34]



Slika 27. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće i istežljivosti sukladne normi

Na uređaju na kojemu su provedena ispitivanja dostupan je digitalni komparator pa se rezultati očitavaju direktno sa zaslona. Slika uređaja vidljiva je na slici 28. Potrebno je pažljivo postaviti epruvete unutar dviju međusobno razmaknutih čeljusti te se pritom koriste gumene podloge kako bi prihvati bio zadovoljavajući, bez pomaka epruvete za vrijeme ispitivanja. Ispitna epruveta se opterećuje na vlak do trenutka pucanja brzinom od 45 mm/min te se u trenutku pucanja zaustavlja ispitivanje i očitava postignuta maksimalna sila F_{max} pri kojoj je došlo do loma epruvete i konačno produljenje l_k . Pomoću izmjerenih vrijednosti su proračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja te istežljivosti. Ova metoda je destruktivna te su uzorci sa završetkom njihovog ispitivanja odloženi u odvojeni otpad namijenjen biootpadu.



Slika 28. Uređaj za ispitivanje vlačne čvrstoće i istežljivosti

U skladu s normom EN ISO 527-1 koji određuje proračun vlačnog ponašanja ispitivanih uzoraka te opisuje vlačnu čvrstoću, modul elastičnosti i ostala svojstva koji se odnose na ovisnost vlačnog naprežanja i deformacije korišteni su izrazi u daljnjem tekstu. [35]

Vlačna čvrstoća računa se prema izrazu:

$$R_m = \frac{F_{max}}{b \cdot h}, [\text{MPa}]$$

, gdje su:

R_m – vlačna čvrstoća, MPa

F_{max} – izmjerena sila pri kojoj je došlo do pucanja epruvete, N

b – širina epruvete, mm

h – debljina epruvete, mm

S druge strane, istezljivost računa se prema izrazu:

$$A = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100, [\%]$$

, gdje su:

A – istezljivost, %

L – početni razmak između čeljusti, mm

ΔL – razlika konačnog i početnog razmaka između čeljusti između čeljusti, mm

Tablice 20–25 prikazuju rezultate mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti neizloženih i izloženih uzoraka unutar morske sredine kroz različite vremenske intervale.

Tabela 20. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti uzoraka neizloženih morskoj sredini

Uzorak	b [mm]	F_{max} [N]	h [mm]	L_k [mm]	ΔL [mm]	L_0 [mm]	R_m [MPa]	A [%]
1	14,6	2,46	0,01	258,6	178,6	80	16,8	223,25
2	14,5	2,52	0,0099	232,79	163,79	69	17,6	237,38
3	14,5	2,98	0,01	286,19	215,19	71	20,6	303,08
4	14,6	2,84	0,0106	293,4	224,4	69	18,4	325,22
5	14,6	2,65	0,0104	242,22	176,22	66	17,5	267
Srednja vrijednost:							18,2	271,186
Standardna devijacija:							1,43	42,99
Standardna pogreška:							0,64	19,23

Tabela 21. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 9 dana

Uzorak	b [mm]	F_{max} [N]	h [mm]	L_k [mm]	ΔL [mm]	L_0 [mm]	R_m [MPa]	A [%]
1	14,3	2,3	0,0109	160,37	80,37	80	14,8	100,46
2	13,7	2,57	0,0098	225,03	145,33	79,7	19,1	182,35
3	13,8	2,26	0,0106	137,38	58,48	78,9	15,4	74,12
4	14,1	2,4	0,0101	155,13	76,63	78,5	16,9	97,62
5	14,1	2,4	0,0104	168,22	86,72	81,5	16,4	106,4
Srednja vrijednost:							15,9	94,65
Standardna devijacija:							0,93	14,17
Standardna pogreška:							0,47	7,08

Tabela 22. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 20 dana

Uzorak	b [mm]	F_{max} [N]	h [mm]	L_k [mm]	ΔL [mm]	L_0 [mm]	R_m [MPa]	A [%]
1	15,1	2,04	0,0106	92	11	81	12,8	13,58
2	14,8	1,99	0,0103	94,8	13,8	81	13,1	17,04
3	14	1,95	0,0103	93,5	12,5	81	13,5	15,43
4	14,4	2,81	0,0111	176,9	95,9	81	17,6	118,4
5	14,6	1,86	0,0111	91	10	81	11,4	12,35
Srednja vrijednost:							12,7	14,6
Standardna devijacija:							0,88	2,06
Standardna pogreška:							0,44	1,03

Tabela 23. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 30 dana

Uzorak	b [mm]	F_{max} [N]	h [mm]	L_k [mm]	ΔL [mm]	L_0 [mm]	R_m [MPa]	A [%]
1	14,3	1,96	0,0105	90,91	10,91	80	13,1	13,64
2	14	1,76	0,0104	91,22	11,22	80	12	14,03
3	14,4	1,71	0,0104	87,55	7,55	80	11,5	9,44
4	13,6	1,5	0,0101	87,56	7,56	80	11	9,45
5	14,3	2,24	0,01	115,9	35,9	80	15,6	44,88
Srednja vrijednost:							11,9	11,64
Standardna devijacija:							0,92	2,53
Standardna pogreška:							0,46	1,27

Tabela 24. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 40 dana

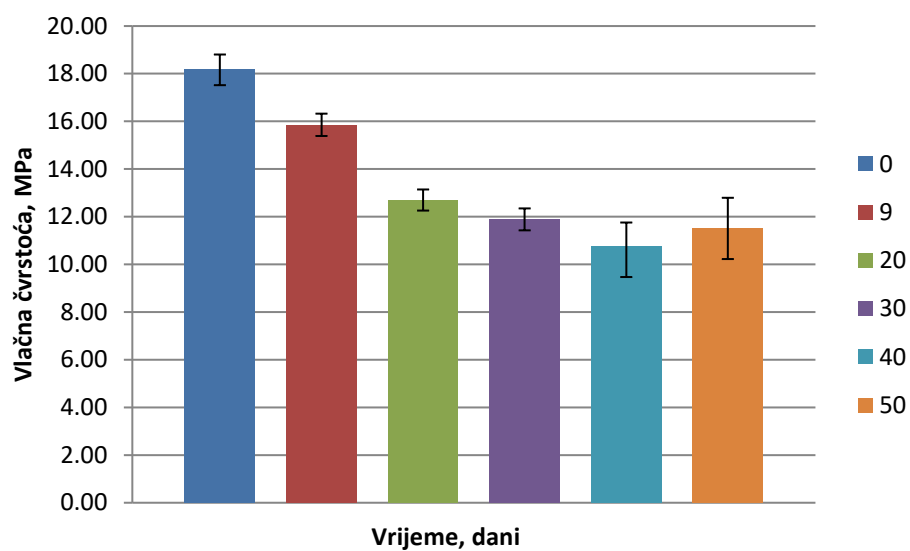
Uzorak	b [mm]	F_{max} [N]	h [mm]	L_k [mm]	ΔL [mm]	L_0 [mm]	R_m [MPa]	A [%]
1	15,02	1,07	0,0095	83	3	80	7,5	3,75
2	14,54	1,37	0,0096	85,27	5,27	80	9,8	6,59
3	14,77	1,7	0,0094	87,72	7,72	80	12,2	9,65
4	14,8	1,58	0,0097	84,6	4,6	80	11	5,75
5	14,78	1,84	0,0094	87,9	7,9	80	13,2	9,88
Srednja vrijednost:							10,8	7,124
Standardna devijacija:							2,24	2,62
Standardna pogreška:							1	1,17

Tabela 25. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne čvrstoće i istezljivosti uzoraka izloženih u morskoj sredini 50 dana

Uzorak	b [mm]	F_{max} [N]	h [mm]	L_k [mm]	ΔL [mm]	L_0 [mm]	R_m [MPa]	A [%]
1	14,2	1,29	0,0099	86,12	6,12	80	9	7,65
2	14,6	1,92	0,0098	89,99	9,99	80	13,1	12,49
3	15,01	1,47	0,0106	85,08	5,08	80	9,7	6,35
4	14,5	1,44	0,0104	95,9	15,9	80	9,9	19,88
5	14,2	2,26	0,0101	93,48	13,48	80	15,8	16,85
Srednja vrijednost:							11,5	12,64
Standardna devijacija:							2,87	5,8
Standardna pogreška:							1,28	2,59

Tabela 26. Ovisnost vlačne čvrstoće uzoraka o vremenu izlaganju u morskoj sredini

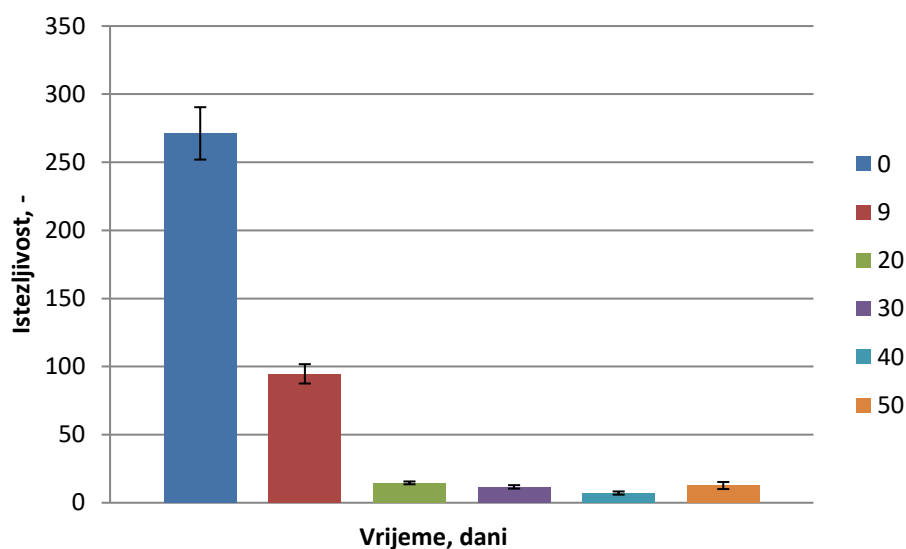
Vrijeme, t [dani]:	Vlačna čvrstoća, R_m [MPa]:
0	18,16
9	15,86
20	12,7
30	11,9
40	10,8
50	11,51



Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti vlačne čvrstoće o vremenu izlaganju u morskoj sredini

Tabela 27. Ovisnost istezljivosti o vremenu izlaganja u morskoj sredini

Vrijeme, t [dani]	Istezljivost, A [%]
0	271,186
9	94,65
20	14,6
30	11,64
40	7,124
50	12,64



Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti istežljivosti o vremenu izlaganju u morskoj sredini

U skladu s rezultatima mjerenja vlačne čvrstoće i istežljivosti uočen je njihov ekstremni pad nakon samo 9 dana izlaganja morskoj otopini. Istežljivost materijala se smanjila za gotovo tri puta zbog omekšavanja njene strukture. Nakon početnih 9 dana vrijednosti vlačne čvrstoće i istežljivosti naglo padaju te već nakon 20 dana poprimaju vrlo niske vrijednosti. Razlog tome je prodiranje morske otopine u strukturu biorazgradivog materijala uslijed čega dolazi do oslabljenja veza između makromolekula.

4.5.2 Vlačna žilavost

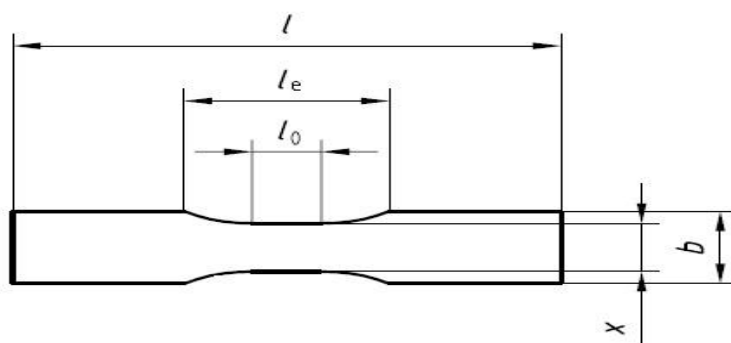
Ispitivanjem vlačne žilavosti utvrđuje se ponašanje metalnih i polimernih materijala u uvjetima udarnog opterećenja. Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krhki lom. Mjera za žilavost je udarni rad loma. Vrijednost udarnog rada loma pokazuje hoće li se materijal ponašati žilavo ili krhko u uvjetima udarnog opterećenja. Jedna od metoda ispitivanja žilavosti je uz pomoć Charpyjevog bata prikazanog na slici 31. Epruveta, postavljena u dva oslonca, savojno se opterećuje udarcem brida bata koji slobodnim padom lomi epruvetu. Energija potrebna da brid Charpyjeva bata prelomi epruvetu ili je provuče između oslonaca jednaka je udarnom radu loma. [33]

Ova metoda je također destruktivna te su uzorci sa završetkom njihovog ispitivanja odloženi u otpad namijenjen biološkom otpadu.



Slika 31. Charpyjev bat

Prije provođenja ispitivanja potrebno je izraditi uzorak propisanog oblika i dimenzija iz biorazgradivog polimera kojeg želimo ispitati. U laboratoriju nije dostupan digitalni komparator pa se rezultati očitavaju od strane ispitivača, direktno s mjerne skale. Određivanje dimenzije epruvete za ispitivanje vlačne žilavosti vršilo se sukladno europskoj normi za ispitivanje svojstva vlačne žilavosti tankih polimernih filmova EN ISO 8256. Slika 32. prikazuje takvu epruvetu. [36]



Slika 32. Epruveta za ispitivanje vlačne žilavosti prema normi EN ISO 8256 [36]

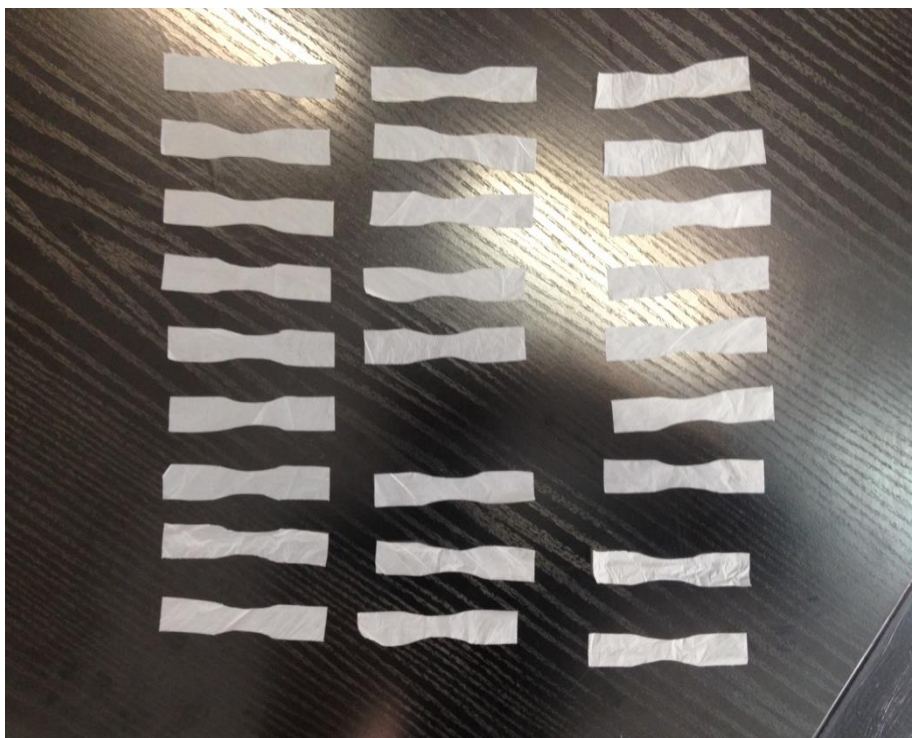
b – širina, mm

l – ukupna duljina, mm

x – širina grla, mm

l_e – duljina između mjesta prihvata, mm

Sukladno normi, l predstavlja ukupnu dužinu epruvete koja prema normi iznosi 80 ± 2 mm. Širina epruvete b također je određena normom i mora iznositi $b = 10 \pm 0,2$ mm. Debljina epruvete h izmjerena je i iznosi prema prethodno spomenutim rezultatima rada kod mjerenja debljine folije. Oznaka l_e predstavlja duljinu između mjesta prihvata čeljusti te prema normi iznosi $l_e = 30 \pm 2$ mm. Širina grla x prema normi treba biti unutar tolerancija $10 \pm 0,2$ mm. [36]



Slika 33. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne žilavosti sukladne normi

U skladu s normom EN ISO 8256 koji određuje proračun vlačne žilavosti ispitivanih uzoraka korišteni su izrazi u daljnjem tekstu.

Vlačna žilavost računa se prema izrazu: [36]

$$a_{tU} = \frac{E_c}{x \cdot h} \cdot 10^3, \left[\frac{kJ}{m^2} \right]$$

, gdje su:

a_{tU} – vlačna žilavost, kJ/m²

E_c – korigirana energija vlačne žilavosti, J

x – širina struka epruvete, mm

h – debljina epruvete, mm

Potrebnu korekciju energije vlačne žilavosti moguće je proračunati prema izrazu: [36]

$$E_c = E_s - E_q, [J]$$

, gdje su:

E_c – korigirana energija vlačne žilavosti, J

E_s – energija udara izmjerena na Charpyjevom batu, J

E_q – korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete, J

Reducirana masa njihala računa se prema izrazu: [36]

$$m_p = \frac{E_{max}}{g \cdot L_p (1 - \cos \alpha)}, [g]$$

, gdje su:

m_p – reducirana masa njihala, g

E_{max} – maksimalna energija udara koja iznosi 4 J, a očitava se s mjernog uređaja

g – gravitacijsko ubrzanje, m/s²

L_p – duljina njihala koja iznosi 0,319 m

α – kut između maksimalne i minimalne visine pozicije njihala koji iznosi 160°

Korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete računa se prema izrazu: [36]

$$E_q = \frac{E_{max} \cdot \mu \cdot (3 + \mu)}{2 \cdot (1 + \mu)}, [\text{J}]$$

, gdje su:

E_q – korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete

E_{max} – maksimalna energija udara koja iznosi 4 J, a očitava se s mjernog uređaja

μ – omjer mase držača epruvete i reducirane mase njihala

$$\mu = \frac{m_{cr}}{m_p}$$

, gdje je:

m_{cr} – masa držača epruvete koja iznosi 15 ± 1 gram s obzirom na maksimalnu energiju udara od 4 J

Tablice 28.–31. prikazuju rezultate mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti neizloženih i izloženih uzoraka unutar morske sredine kroz različite vremenske intervale.

Tabela 28. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti uzoraka neizloženih u morskoj sredini

Uzorak	x [mm]	E _c [J]	a _{tU} [kJ/m ²]
1	11,1	0,38	3140,75
2	10,1	0,5	5051,52
3	10	0,35	3301,88
4	11,1	0,6	5351,88
5	10,2	0,4	3770,73
Srednja vrijednost:			3404,46
Standardna devijacija:			327,278
Standardna pogreška:			188,95

Tabela 29. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 9 dana

Uzorak	x [mm]	E _c [J]	a _{tU} [kJ/m ²]
1	10	0,35	3240,74
2	10	0,38	3725,49
3	10,1	0,43	4215,27
4	10,2	0,33	2941,17
5	10	0,39	3714,28
Srednja vrijednost:			3567,39
Standardna devijacija:			491,21
Standardna pogreška:			219,68

Tabela 30. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 20 dana

Uzorak	x [mm]	E _c [J]	a _{tU} [kJ/m ²]
1	10,3	0,35	3398,05
2	10,1	0,35	3332,06
3	10,3	0,4	3530,45
4	10,1	0,35	3039,77
5	10,5	0,38	3041,21
Srednja vrijednost:			3268,31
Standardna devijacija:			219,89
Standardna pogreška:			98,34

Tabela 31. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 30 dana

Uzorak	x [mm]	E _c [J]	a _{tU} [kJ/m ²]
1	10	0,4	4166,66
2	10,2	0,4	3921,56
3	10,3	0,35	3539,64
4	10,2	0,4	3961,18
5	10,2	0,35	3364,09
Srednja vrijednost:			3790,63
Standardna devijacija:			328,84
Standardna pogreška:			147,07

Tabela 32. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 40 dana

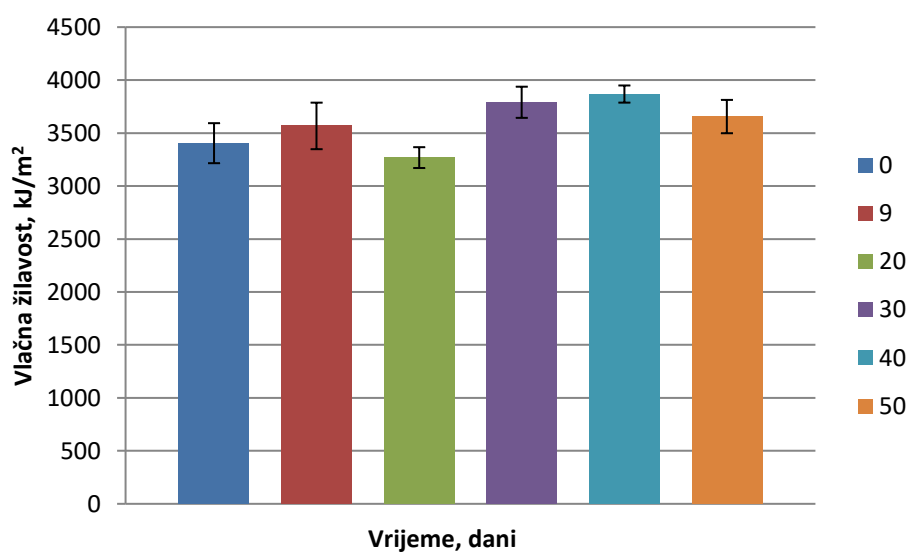
Uzorak	x [mm]	E _c [J]	a _{tU} [kJ/m ²]
1	10,8	0,38	3703,7
2	10,1	0,4	4041,22
3	10,7	0,35	3759,8
4	11,3	0,6	5531
5	10,5	0,35	3968,25
Srednja vrijednost:			3868,24
Standardna devijacija:			162,02
Standardna pogreška:			81,01

Tabela 33. Rezultati mjerenja i proračunatih vrijednosti vlačne žilavosti uzoraka izloženih u morskoj sredini nakon 50 dana

Uzorak	x [mm]	E _c [J]	a _{tU} [kJ/m ²]
1	10,2	0,4	3699,59
2	10,4	0,35	3267,36
3	10,2	0,4	4171,88
4	10,6	0,36	3396,22
5	11	0,42	3743,31
Srednja vrijednost:			3655,67
Standardna devijacija:			351,4
Standardna pogreška:			157,19

Tabela 34. Ovisnost vlačne žilavosti o vremenu izlaganja u morskoj sredini

Vrijeme, t [dani]	Vlačna žilavost, a_U [kJ/m ²]
0	3404,46
9	3567,39
20	328,31
30	3790,63
40	3868,24
50	3655,67



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti vlačne žilavosti o vremenu izlaganju u morskoj sredini

Rezultati ispitivanja vlačne žilavosti su pokazali kako je tijekom 50 dana izlaganja morskoj otopini vlačna žilavost bila približno jednaka nakon svakog vremenskog intervala mjerenja. Međutim, budući da su iznosi mjerenja bili preniski ne mogu se uzeti u obzir kao stvarne. Kako bi se mogla izmjeriti predlaže se korištenje opreme s većom točnošću i preciznošću.

5. Zaključak

Važno je naglasiti kako svako nekontrolirano odlaganje otpada predstavlja ozbiljan društveni problem kojeg je potrebno riješiti edukacijom i povećanjem okolišne i građanske svijesti. Morska voda nije odlagališta otpada. Biorazgradivost proizvoda ne može se smatrati kao izlika pri stvaranju sve veće količine otpada. Čak i u slučaju da materijal karakterizira svojstvo biorazgradivost, njega se ne bi smjelo širiti bez kontrole zbog sve većeg broja ljudska populacija te bi uz trenutno visoki trend potrošnje materijalnih dobara (koja kao posljedica ima stvaranje otpada) ekološki teret postao nepodnošljiv. Ovo predstavlja generalni pristup ne samo kod biopolimera nego i kod svakog biorazgradivog organskog materijala.

U pripremi eksperimentalnog dijela rada bilo je potrebno izraditi uzorke od biorazgradivog polimera te ih podvrgnuti simuliranoj okolini morske vode nakon čega su se ispitivala mehanička i fizikalna svojstva. Ispitivane biorazgradive vrećice su ujedno i kompostabilne, ali podatci o njihovoj razgradnji u morskoj sredini nisu dostupni. Uzorci su bili izloženi morskoj otopini stvorenoj u laboratoriju te su se ispitivanja provela u različitim vremenskim intervalima od 9, 20, 30, 40 i 50 dana.

Promjena debljine uzoraka za vrijeme trajanja cijelog ispitivanja nije bila vidljiva. Male oscilacije rezultata prisutne su zbog samog postupka proizvodnje npr. kalandriranja.

Ispitivanje degradacije biorazgradivog polimera u morskoj vodi su pokazala kako su vrećice od biopolimera podnijele najveći pad u mehaničkim svojstvima vlačne čvrstoće i istezljivosti. Tako su vrijednosti već nakon dvadeset dana izloženosti bile izrazito niske uslijed prodiranja morske otopine u strukturu biorazgradivog polimera.

Mjerenjem mase nakon pojedinog vremenskog intervala utvrđen je njen gubitak za vrijeme ukupnog trajanja ispitivanja. Stupanj gubitka mase raste eksponencijalno te je nakon 40 dana mnogostruko veći nego nakon početnih 9 dana. Fizikalna promjena gubitka mase prisutna je uslijed desorpcije, tj. otapanja biorazgradivog polimera.

Rezultati ispitivanja vlačne žilavosti su pokazali kako je tijekom 50 dana izlaganja morskoj otopini vlačna žilavost bila približno jednaka nakon svakog vremenskog intervala mjerenja. Međutim, budući da su iznosi mjerenja bili preniski ne mogu se uzeti u obzir kao stvarne. Kako bi se mogla izmjeriti predlaže se korištenje opreme s većom točnošću i preciznošću.

Općenito se može zaključiti kako je unutar morske okoline utvrđena izrazita biorazgradnja polimera što je vidljivo u značajnom snižavanju vlačne čvrstoće i istezljivosti iako se debljina folije nije smanjila. Pozitivna posljedica takvog pada mehaničkih svojstava može se odraziti na ekološki svijet pogođen raznim polimernim ostacima gdje se životinje upetljane među njihovom masom (npr. omatanje biorazgradivog polimera oko kljuna ptica ili usta dupina) mogu puno lakše osloboditi nego kad bi to bio slučaj kod konvencionalnih PE polimernih vrećica.

Ovaj rad nije konačan obzirom da u metodologijskom pristupu nisu uzeti u obzir ostali uvjeti morskih sredina kao mogući lokaliteti konačno odbačenih biorazgradivih polimernih proizvoda. Kako bi se rad mogao dodatno unaprijediti i istražiti potrebno je, uz pelagijsku domenu (tj. zonu otvorenog mora), simulirati i ostale uvjete te okolinu učiniti još realnijom, tj. približiti je stvarnim uvjetima. Supralitoralna zona sadrži puno više vlage nego eulitoralna. Nadolazeće oluje i vremenske neprilike u stanju su prenijeti polimerne ostatke na takve lokacije. Također, polimerni proizvodi koji potonu u područja velikih morskih dubina nalaze se u posebnim uvjetima kao što su visoki pritisak, nepristupačnost sunčevog svjetla, nizak protok i niska temperatura. Na morskome dnu, polimerni proizvodi mogu biti djelomično ili potpuno prekriveni muljem.

Također je moguće dobiti preciznije rezultate kada bi se povećao broj uzoraka te provela kvalitetnija statistička analiza. Vrijeme je u ovom radu najvažniji parametar te bi bilo zanimljivo vidjeti kakvi bi bili ishodi mjerenja kada bi se ono produljilo do potpune degradacije, uz vršenje ispitivanja u različitim vremenskim intervalima. Tako je vrijeme trajanja periodičnog vršenja ispitivanja u priloženoj literaturi trajalo 24 mjeseci što je mnogo duže vremensko trajanje ispitivanja nego što je u ovom radu. Izmjena godišnjih doba također ima utjecaj na rezultate te bi bilo moguće napraviti korelaciju njihovog izmjenjivanja i utjecaja na rezultate. Stoga bi se kao lokacije simulacija okolišnih uvjeta trebala razmotriti blizina meteoroloških stanica.

6. Literatura

- [1] Tosin M., Weber M., Siotto M., Lott C., Degli Innocenti F.; *Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions*; Frontiers in microbiology; Volume 3, Article 225; lipanj 2012.
- [2] Jiang L., Zhang J.; *Biodegradable and biobased polymers*; Applied plastics engineering handbook; str. 127-143; 2017.
- [3] Ghanbarzadeh B., Almasi H.; Biodegradable Polymersu "*Biodegradation - Life of Science*"; ed. Chamy R., Rosenkranz F.; lipanj 2013.
- [4] Ingredients – Starch and Modified Starch; <http://sci-toys.com/ingredients/starch.html>
- [5] Cellulose; <https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>
- [6] Bledzki A.K., Gassan J.; *Composites reinforced with cellulose based fibres*; Prog Polym Sci; 24:221.; 1999.
- [7] Cellophane; <https://en.wikipedia.org/wiki/Cellophane>
- [8] Zhang J, Mungara P, Jane J.; *Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets*; Polymer; 2001.
- [9] John J, Bhattacharya M.; *Properties of reactively blended soy protein and modified polyesters*; Polym Int; 1999.
- [10] Liu W, Mohanty AK, Askeland P, Drzal LT, Misra M.; *Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposite*; Polymer; 2004.
- [11] Wang Y, Cao X, Zhang L.; *Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics*; Macromol Biosci; 2006.
- [12] Sodergard A., Stolt M.; *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*; Prog. Polym. Sci. ; 2002.
- [13] Canwell; <http://www.pla-fiber.net/gallerylist.aspx>

- [14] Drumright RE, Gruber PR, Henton DE; *Polylactic acid technology*; Adv Mater; 2000.
- [15] Byrom D.; *Plastic from microbes: microbial synthesis of polymers and polymer precursors*; Munich: Hanser; 1994.
- [16] Polyhydroxyalkanoates; <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates>
- [17] Poirier Y., Nawrath C., Somerville C.; *Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants*; Biotechnology; 1995.
- [18] Kinetic studies of polyhydroxybutyrate granule formation in *Wautersia eutropha* H16 by transmission electron microscopy; <http://jb.asm.org/content/187/11/3814/F8.expansion.html>
- [19] Williams SF, Martin DP, Steinbüchel A.; *Biopolymers polyesters III, applications and commercial products*; Weinheim: Wiley; 2002.
- [20] Gregory MB.; *Handbook of biodegradable polymers*; Rapra Technology Limited; 2005.
- [21] Vert M., Feijen J., Albertsson A., Scott G., Chiellini E.; *Biodegradable polymers and plastics*; Royal Society of Chemistry; 1992.
- [22] Polybutylene succinate; https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene_succinate
- [23] Bionolle data; http://www.shp.co.jp/en/bionolle_data1.htm
- [24] Müller RJ.; *Handbook of biodegradable polymers*; Rapra Technology Limited; 2005.
- [25] Friedman A., Polovsky SB., Pavlichko JP., Moral LS.; *Hydroxylated milk glycerides*; US Patent; 1996.
- [26] Likavec WR., Bradley CR.; *Ultraviolet and electron beam radiation curable fluorescent printing ink concentrates and printing inks*; US Patent; 1999.
- [27] Raos P., Šercer M.; *Teorijske osnove proizvodnje polimernih tvorevina*; Udžbenici sveučilišta u Zagrebu; Zagreb; 2010.
- [28] HRN EN 13432:2003; Ambalaža - Zahtjevi za oporabivost ambalaže kompostiranjem i biorazgradnjom -- Sheme ispitivanja i kriteriji prihvatljivosti ambalaže

-
- [29] ISO 20200:2015; Plastics – Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laborator-scale test
- [30] Eco walk the talk; <http://www.ecowalkthetalk.com/blog/2010/05/17/how-to-choose-the-right-biodegradable-bag/>
- [31] ASTM D6691; Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a defined microbial consortium or natural sea water inoculum
- [32] Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M., Christova D.; *Polyester-based (bio)degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development*; International journal of molecular science; 2015.
- [33] Franz M.; *Mehanička svojstva materijala*; Udžbenici sveučilišta u Zagrebu; 2005.
- [34] EN ISO 527-3; Plastics – Determination of tensile properties
- [35] EN ISO 527-1; Plastics – Determination of tensile properties
- [36] EN ISO 8256; Plastics – Determination of tensile-impact strength

PRILOZI:

I CD-R disk